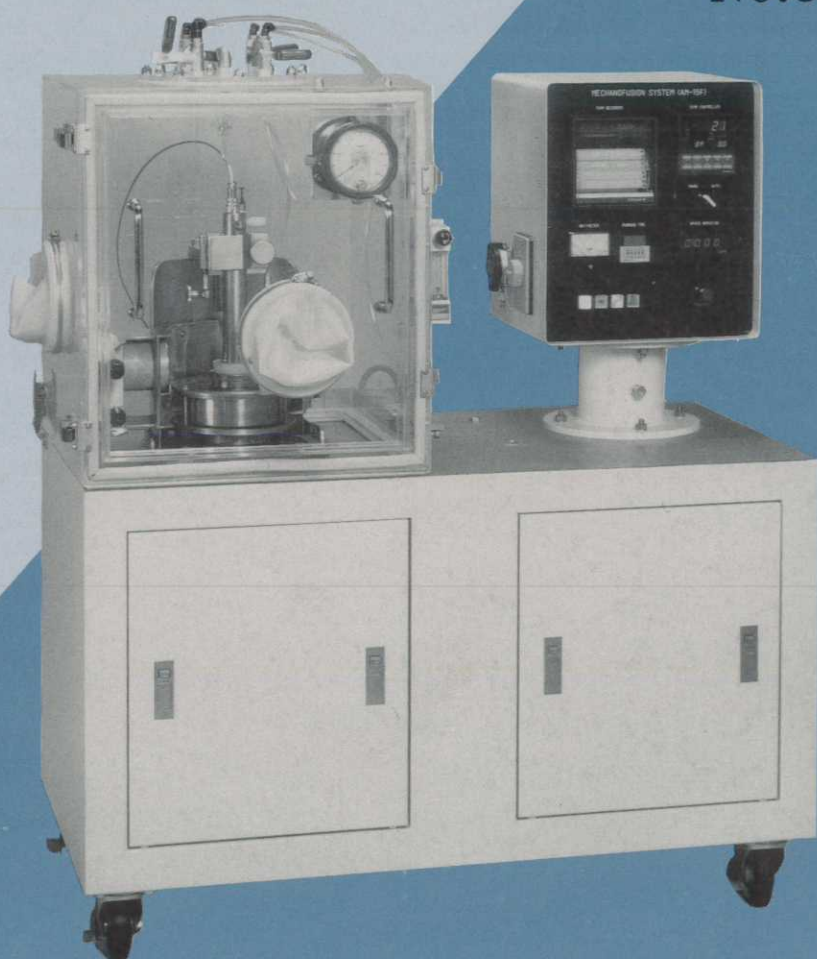


粉 碎

THE MICROMERITICS

No.33 1989



ホソカワミクロン 株式会社
粉体工学研究所

【巻頭言】	粉碎33号によせて……………岡山理科大学 吉岡 直哉………… (2)
【研究報告】	サブミクロン粒子の減圧分級……………東京大学 山本 英夫………… (4)
	東京大学 町田 雅志
	東京理科大学 菅沼 彰
【研究報告】	粒径と粒形
	一フーリエ係数を援用した粒子特徴の考察……………北海道大学 柴田 俊春………… (9)
	仲山 伸二
	山口 賢治
【参考資料】	焼結製品の均質性におよぼす粉体
	成形体の影響……………秋田大学 原田 寧………… (17)
	倉光鋼太郎
	村上 恭子
	牧野 和孝
【技術報告】	空気輸送における急拡大損失……………九州工業大学 富田 侑嗣………… (24)
	久留米工業大学 田代 博之
【研究報告】	数種の医薬品結晶性粉体の多形調製法……………昭和大学 金庭 延慶………… (30)
	大塚 誠
	山口 哲夫
	林 哲男
	林 健児
	松本 崇弘
	渉 信敏
	梅沢 修
【参考資料】	空気輸送の効率……………大阪産業大学 森川 敬信………… (42)
	杉田 尚弘
【随筆】	デルフト滞在記……………京都大学 森 康維………… (47)
【総説】	空気輸送の数値シミュレーション……………大阪大学 辻 裕………… (52)

＜特集＞ 粒子の複合化技術とその特性評価

複合粒子とその応用例（作成技術）	京都工芸繊維大学	荒川 正文	（60）
複合粒子の特性評価	ホソカワミクロン ㈱	内藤 牧男	（66）
		彼谷 憲美	
複合化技術におけるメカノケミカル現象	慶応義塾大学	仙名 保	（72）
傾斜組成制御による焼結材料の複合機能化	東北大学	渡辺 龍三	（76）
金属粉のメカノフェージョン処理による			
効果	宮城工業高等専門学校	丹野 浩一	（81）
メカノフェージョンの応用	ホソカワミクロン ㈱	横山 藤平	（88）

【総 説】	板谷粘土の精製および特性とその利用.....山 形 大 学 高坂 彬夫.....	(96)
-------	--	------

【新製品紹介】 自動サンプル採取装置

一オートマチックサンブラー.....	ホソカワミクロン ㈱	インターナシ ョナル事業部.....	(107)
--------------------	------------	-----------------------	-------

【製品紹介】	ACM パルペライザ.....	ホソカワミクロン ㈱	東京事業本部.....	(110)
--------	-----------------	------------	-------------	-------

【新製品紹介】 浸透速度測定装置

ペネトアナライザ.....	ホソカワミクロン ㈱	研究開発本部.....	(113)
ホソカワニュース			(116)

特許一言メモ

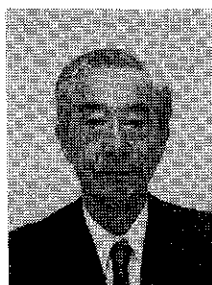
高温超電導の特許(No. 91).....	(16)	暗躍する発展途上国の商標ブローカー(No. 92).....	(23)
数学の新解法が「発明」(No. 93).....	(23)	特許印紙に変わって(No. 94).....	(29)
特許の電子出願(No. 95).....	(46)	世界一有名な商標(No. 96).....	(46)
特許情報の光ディスク販売さる(No. 97).....	(51)	IPC (国際特許分類)(No. 98).....	(59)
F ターム(No. 99).....	(59)	特許庁の事務機械化拡大(No. 100).....	(80)
日本で特許取得急増(No. 101).....	(106)	弁理士法を改正(No. 102).....	(106)
日米の特許摩擦(No. 103).....	(109)	願書への IPC 記号の記載業務(No. 104).....	(118)

Original Reports :

• Pneumatic Classification of Sub-micron Particles under Low Pressure	H. Yamamoto	(4)
	M. Machida	
	A. Suganuma	
• Size and Form of Particles —A Study for particle characterizations aided with the Fourier coefficients.....	T. Shibata.....	(9)
	S. Nakayama	
	K. Yamaguchi	
• Effect of Initial Powder Compact on the Homogeneity of Sintered Product	Y. Harada.....	(17)
	K. kuramitsu	
	K. Makino	
• Pressure Drop due to Abrupt Eolargements in Pneumatic Transport	Y. Tomita.....	(24)
	H. Tashiro	
• Preparation of Polymorphs of Some Crystalline Drug Powders	N. Kaneniwa	(30)
	M. Otuka	
	T. Yamaguchi	
	T. Hayashi	
	K. Hayashi	
	T. Matsumoto	
	N. watari	
	O. Unezawa	

【表 紙】	新型オンギルメカノフュージョンシステム (AM-15F) グローボックスタイプ (オプション仕様) で不活性ガス中でのメカノフュージョン処理が可能となります。(関連記事を66頁および88頁に掲載いたしておりますので参照下さい)
-------	---

粉砕33号によせて



吉岡 直哉*

Naoya Yoshioka

昭和32年に細川永一前社長の紫綬褒章受賞と、細川粉体工学研究所の新設を記念して発行されたこの“粉砕”誌が、その後の30数年間1回の欠けることもなく着実に発行を続けられ、本号で第33号となり、規模、内容共に拡大充実を続けてこられたことは誠に御同慶にたえない。

企業から発刊される技術誌はその会社の新製品や技術のPRか、顧客に対するサービスの技術情報を主体とするものが多いが、本誌はその外に、粉体工学関係のオリジナルな研究報告や技術論文を読者より公募して、審査の上無償で掲載すると云う他誌では見られない顕著な特徴がある。第30号の記念号の巻末に附された総索引によれば、30年間に掲載された研究報告及び技術報告の数は併せて155篇に及んでおり、1巻当り平均5篇が掲載されていることになる。これらの報告は高度に加工された理論的なものより、むしろ実験的、現場的、実際的なものが多く、粉体関係の現場技術者の多い本誌の読者層に、親しみ易く、役に立つ情報として広く歓迎されている。筆者もこの小文を草するに当り、本誌のバックナンバーのいくつかを精読し、中々読みごたえのある貴重な報告が多数含まれていることに改めて感銘を深くした次

* 粉体技術談話会 会長
岡山理科大学教授
(〒700 岡山市理大町1-1)
Tel (0862) 52-3161

第である。

また本誌の発行部数が現在 5,000 部に達していると云うことは、この分野の中心的学会である粉体工学会誌のそれが 1,500 部程度であることを考えあわせると、年一回の発行であるとは云え本誌の情報量と普及度は大きく、この分野の公的な発表機関としての一翼を担っていると云って過言ではなからう。

尚ホソカワ社からは更に英文誌“KONA”が年一回刊行されている。この方は、日本の諸学協会誌に掲載された粉体関係の日本語の論文の中のすぐれたものを毎年約 10 篇づつ選出し、これを英文化して無償で内外の知名の粉体研究者、技術者、大学、研究所、図書館等約 1,500 個所に寄贈されており、世界に日本の粉体関係の研究の実力を周知させるのに大いに貢献している。本誌の読者の中にも KONA 誌を御覧になった方が多いと考える。最近粉体工学会に対し欧州の出版業者から粉体工学会誌の英文版を発行したいとの申し入れがあり、近く具体化されるとの事であるが、KONA 誌はこの気運を醸成するのに幾分か寄与したのではないかと考えている。

このような公益的な仕事は本来学会等が行なうべきもので、企業の営利的視点からは中々発想しにくい事であるが、細川社長が常に云われる「粉体技術を通じて世界の進展に寄与する」と云う大目標が、創設以来今日までホソカワ社に脉々と息づいていることによるものである。

さてこの KONA 誌の表誌には発行者として“The Party of Powder Technology (JAPAN) (粉体技術談話会)”と云う名前が示されている。又ホソカワ社によって毎年一度開催され既に 22 回を数えている「粉体工学に関する講演討論会」も粉体技術談話会主催となっていることにお気付きの読者も多い事であろう。この会は以上のような学術的、公益的色彩の強いホソカワ社の仕事に対して、その趣旨に賛同して積極的に協力を惜しまない粉体関係の学者グループの組織であって、現在の処、粉砕誌への投稿原稿の査読、KONA 誌に掲載すべき論文の選定、粉体工学に関する講演討論会のテーマ及び講師の選定等を主な任務として活動を行っている。

これらの諸事業の実行には、そのどの一つをとって見ても相当なマンパワーと経費を要することは当然であって、多年にわたってこれらのサービスを続けて来られた細川社長以下の英断には深く敬意を表したい。

此の度吉田哲夫前会長の後をうけて、浅学非才の筆者がこの粉体技術談話会の会長に推挙された機会に、本誌を通じて委員の諸先生及び本誌の読者各位に御協力をお願いすると共に、粉体技術の世界連峰の樹立を目指して奮闘されるホソカワ社の益々の発展をお祈りする次第である。

サブミクロン粒子の減圧分級

Pneumatic Classification of Sub-micron Particles
under Low Pressure

山本 英夫* 町田 雅志** 菅沼 彰***
Hideo Yamamoto Masashi Machida Akira Suganuma

Abstract

Tests of classification under low pressure has been done using VI (Virtual Impactor) type and K-type classifiers. The cut size of the VI-type classifier whose cut size under normal atmospheric pressure (760 Torr) is 2.2 micron, was reduced to 1 micron under the low pressure of 50 Torr. The cut size of the K-type whose cut size under normal atmospheric pressure is 1.2 micron, was also reduced to 0.7 micron under the pressure of 70 Torr. Performance of classification of K-type classifier used under low pressure was kept well as under normal atmospheric pressure.

1. 緒 言

近年、ニューセラミックス原料をはじめとする粉体材料のファイン化の中で、数ミクロンからサブミクロン領域での高度な分級技術の開発が切望されている。現在、使用されている工業用風力分級機のなかにはこの領域の分級が可能と思われる機種がいくつかある。しかし、その性能を充分発揮させるためには解決すべき課題が多々ある。

筆者らはかねてから、風力分級の前処理技術である微粉体の気相分散法¹⁾、再凝集対策としての迅速分級原理の開発²⁾とその実用化など、微粉体風力分級の研究を進めてきた。その一環として、VI (Virtual Impactor) 型およびK型分級機を試作しその性能を検討し、改良を重ねてきた³⁻⁵⁾。その結果、1~2ミクロンで精度の良い分級が可能になり、現在、サブミクロン分級の可能性

を検討している。その一つの方法として減圧下での分級操作がある。70 Torr 程度以下の減圧下では、カニンガム効果*によりサブミクロン粒子は常圧下に比べてはるかに動きやすくなり、慣性沈降速度が大きくなるので分級点小さくなると期待される。また、気体の粘性係数は圧力に依存しないが密度は圧力に比例して小さくなるので、100 m/s 程度的高速気流の場合であっても層流かそれに近い、乱れの少ない流れが実現でき、分級性能が向上すると期待される。そこでVI型およびK型分級器を50~70 Torr 前後の低圧力で運転した場合どの程度の分級点、分級性能が得られるか実験的に検討した。

2. 理論的背景

Cunningham 補正係数

粒子が流体中を運動している場合、粒子レイノルズ数が小さい ($Re_p \leq 1 \sim 2$) 領域で粒子が受ける抵抗力 F は次式で表される。

* 圧力が低くなると気体分子の平均自由行程が大きくなり、カニンガムの補正係数が増大して実際に粒子に働く粘性抵抗が減少するので、粒子は常圧下に比べて動きやすくなる。本稿ではこれを減圧によるカニンガム効果と呼ぶことにする。

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

** 東京大学生産技術研究所 (現在出光石油化学勤務)

*** 東京理科大学理工学部
(〒278 千葉県野田市山崎2641)
Tel (0471) 24-1501代

$$F=3\pi\mu Dp u \quad (1)$$

ここで、 μ は気体粘度、 Dp は粒子径、 u は粒子・流体間の相対速度である。

ところが粒子の大きさが流体の分子の平均自由行程と同程度以下になると、粒子・流体間に滑りが生じ実際に粒子が流体から受ける抵抗力は(1)式で表される値よりも小さくなる。カニンガムは理論的考察により粒子が実際に受ける抵抗力を補正項を導入して次式で表せることを示した⁷⁾。

$$F=3\pi\mu Dp u/Cc \quad (2)$$

ここで、 $Cc (\geq 1)$ はカニンガムの補正係数と呼ばれ、カニンガムによる理論式があるが、現在では次式で表されるミリカンのデータによる経験式がよく用いられている⁷⁾。ただし、 $Kn (=2\lambda/Dp)$ は *Knudsen* 数である。

$$Cc=1+\{1.23+0.41\exp(-0.88/Kn)\} * Kn \quad (3)$$

20°C の空気の場合平均自由行程 λ_{air} は、圧力を P [Torr] とすると近似的に次式で表わされる。⁸⁾

$$\lambda_{air}=49.6/P [\mu m] \quad (4)$$

(3)式、(4)式により計算した補正係数 Cc と粒径の関係を圧力をパラメータとして示したのが **Fig. 1** である。図から判るように、圧力が低くなるほどカニンガム効果は大きくなり、粒子は動きやすくなる。

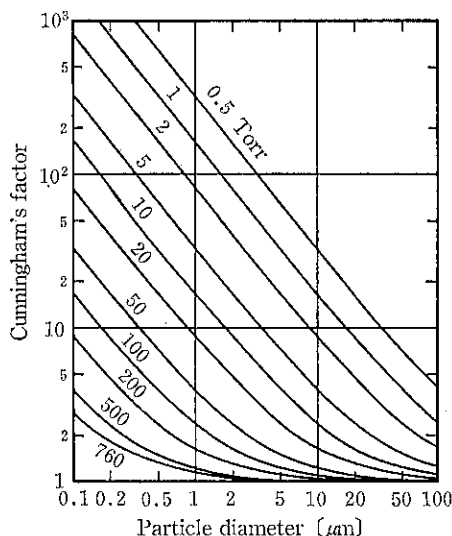


Fig. 1 Cunningham's factor

減圧効果による分級点の移動

分級機の性能が次式で示される慣性パラメータで整理できるものとする、減圧下における分級点は以下のよう予測される。ここで、 ρ_D は粒子密度、 u_0 は気流速

度、 D_1 は装置代表長さである。

$$\psi = \frac{Cc \rho_D u_0 Dp^2}{18\mu D_1} \quad (5)$$

粒径が異なっても、(5)式で表わされる慣性パラメータが等しい粒子同士は装置内で同じ挙動を示すものと考えられるので、圧力 P_1 (Torr) における粒径 Dp_1 の粒子の挙動は、気流の流速が同じであっても、 P_2 (Torr) の圧力下では次の式で示される粒径 Dp_2 の粒子と同じになると期待される。

$$Cc_1^{1/2} Dp_1 = Cc_2^{1/2} Dp_2 \quad (6)$$

ただし、 Cc_1 は圧力 P_1 における粒径 Dp_1 の粒子に対するカニンガムの補正係数、また、 Cc_2 は圧力 P_2 における粒径 Dp_2 の粒子に対する補正係数である。この関係を図示したのが **Fig. 2** である。これは各圧力下における、粒径(横軸)とそれに対するカニンガムの補正係数と粒径の積(縦軸; 任意目盛)の関係を示したものである。

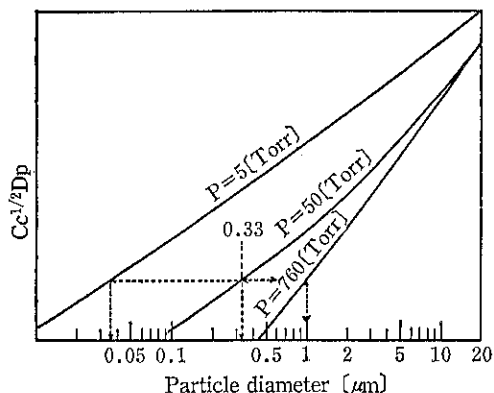


Fig. 2 Cunningham's effect under low pressure

例えば、50 Torr における 0.33 ミクロンの粒子の挙動は常圧における 1 ミクロンの粒子と同じであることがわかる。すなわち、常圧で 1 ミクロンの分級点を持つ分級機を 50 Torr で操作すると分級点は 0.33 ミクロンになると期待される。

3. 実験装置及び方法

Fig. 3 に試作した VI 型と K 型分級機の分級ゾーン付近の概略図を示した。(詳しい構造および分級原理は文献 4)、5) を参照されたい。) **Fig. 4** に実験システムの概略を示した。試料粉体は減圧タンク内に設置した微量テーブルフィーダー(自作)から分散オリフィスを通して分級機に供給される。粒子前処理用の分散オリフィスには 1 mmφ のものを 1 枚または 2 枚用い、試料粉体を完全に分散させた⁷⁾。分級ゾーンの圧力は分散オリ

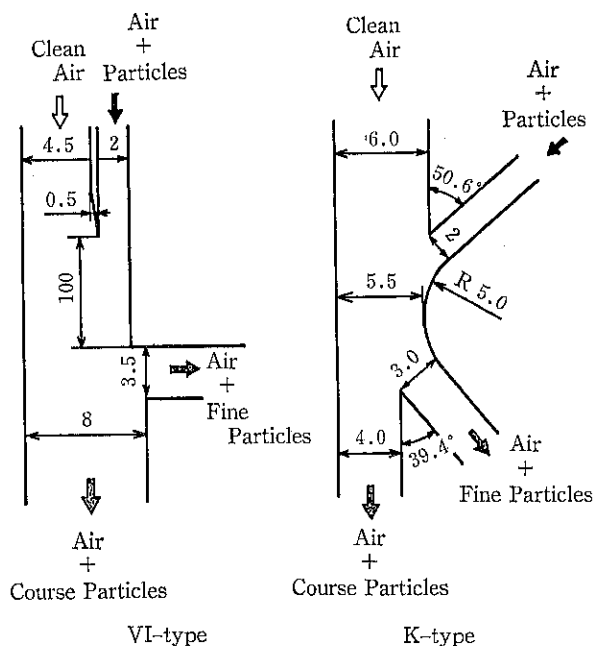


Fig. 3 Schematic view of the classification zone

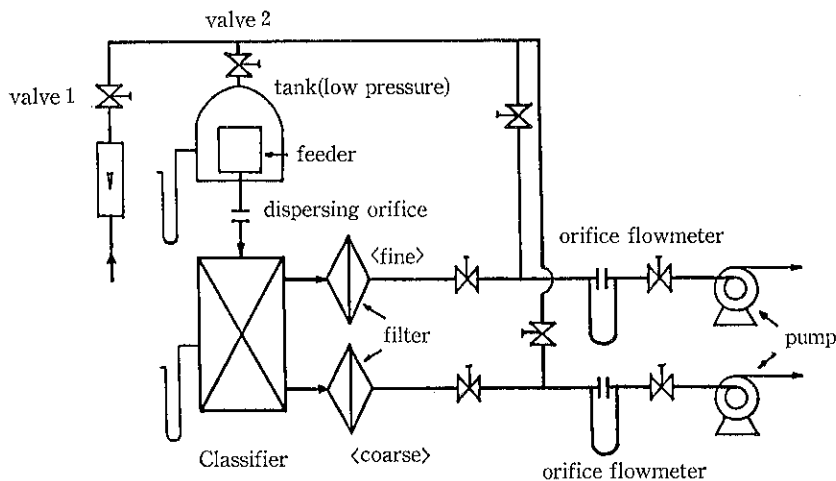


Fig. 4 Schematic diagram of experimental system

フィスと抵抗弁①、②によって調整した。分級後の粒子は粗粒側、微粒側とも $0.2\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで回収した。回収した粒子の粒度分布は沈降速度径を光透過式粒度測定装置 SKA-5000 (セイシン企業) を用いて測定し、部分分級効率は粗粒側部分回収率として表した。試料粉体は試験用ダスト11種 (JIS Z 8901) 関東ローム粉 (中位径: $2.0\mu\text{m}$; 公称) とそれを分級して得た微粉 (中位径: $1.1\mu\text{m}$ 実測) の2種類を用いた。試料粉体の粒度分布を Fig. 5 に示す。

なお、入口における粒子濃度は $15\sim 25\text{ g/Nm}^3$ にした。

4. 実験結果及び考察

Fig. 6 に VI 型分級機の場合の結果を示す。試料として関東ローム11種を用いた。○印は常圧 (760 Torr) で気流速度 15 m/s の条件下で実測した部分分級効率である。○印は上記実測値をもとに(5)式の慣性パラメータを介して推測した、常圧で気流速度が 53 m/s の場合の

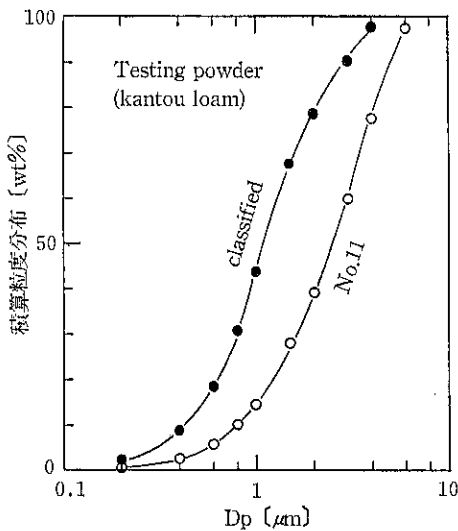


Fig. 5 Particle size distribution of test powders

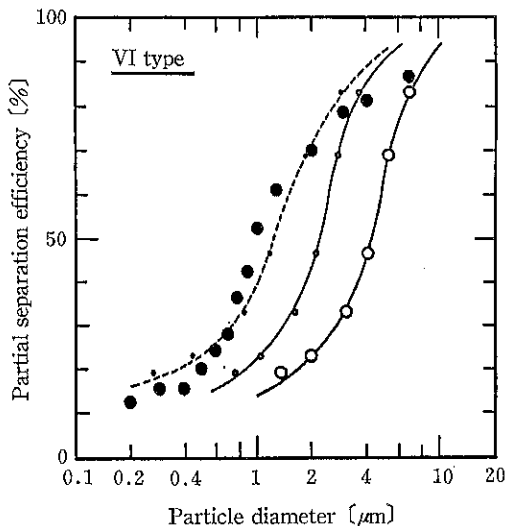


Fig. 6 Partition curve of the VI-type classifier

予測効率曲線である*。この条件で50%分離粒径(この報告ではこれを分級点と呼ぶことにする)は $2.2\mu\text{m}$ と予測される。さらにこの曲線をもとに、VI型分級機を50 Torrの減圧下、同じ気流速度(53m/s)で運転した場合の効率曲線を、Fig. 2から予測したものが点線の

* 排気系の能力不足のため常圧で53m/sの流速が出せなかったためやむをえずこのような比較法をとった。

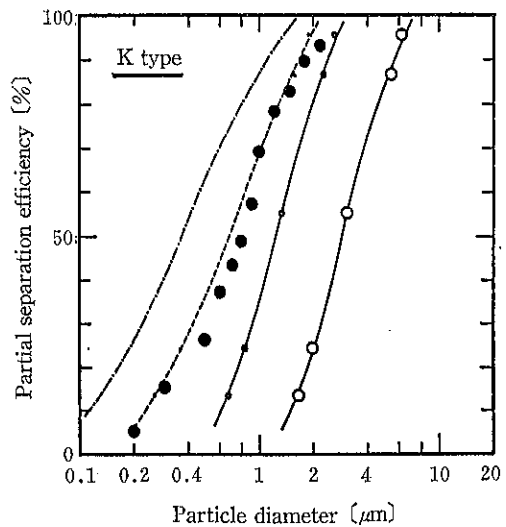


Fig. 7 Partition curve of the K-type classifier

曲線である。この曲線から、減圧(50 Torr)下で運転すると分級点は $1.2\mu\text{m}$ 程度になると期待される。●印は実際に50 Torr, 53m/sで運転して得られた実測値である。結果は予測曲線(点線)とほぼ一致しており分級点は $1\mu\text{m}$ となった。

Fig. 7はK型分級機の結果である。試料としては関東ローム11種とそれを分級して得られた微粉(Fig. 5)を用いた。減圧下での分級性能試験はFig. 3に示した寸法の分級機を試作して行ったが、装置系全体を減圧運転用に組み上げてあるため、ポンプ(水封式)の特性をはじめとした排気系の制約があり、この分級機を常圧で運転することが困難であった。そこで常圧下での分級実験には以前から使用していた寸法比がFig. 3の3倍の相似型の分級機を用いた⁹⁾。両者の性能の比較は装置形状が相似であることからVI型の場合と同様に慣性パラメータを介して行うことが出来る。図中の○印は常圧(760 Torr)で気流速度が50m/sの場合に実測された部分分離効率である。このデータから減圧用K型分級機(Fig. 3)を常圧(760 Torr), 98m/sで運転した場合の部分分離効率を推測したのが●印の曲線であり、分級点は $1.2\mu\text{m}$ 程度である。これを70 Torrの減圧下で運転すると分級特性は点線のようになり分級点は $0.7\mu\text{m}$ 前後になると期待される。実際にこの条件下(70 Torr, 98m/s)で運転した結果が●印である。実験結果と予測値はよく一致しており、分級点は $0.8\mu\text{m}$ で、期待値

0.7 μ m とほぼ一致した。

今回は排気系の能力の問題でこれ以下の低圧力下での実験は出来なかったが、たとえば 30 Torr, 98m/s の条件下におけるこの寸法 (Fig. 3) の K 型分級機は図中の一点鎖線で示した性能となり分級点 0.4 μ m が期待される。ただし、部分分離効率曲線の傾きがなだらかになり分級精度は低下する。これはカニングム効果が Fig. 1 からわかるように、粒径が小さいほど大きく効いてくるからである。

5. 結 言

以上、数ミクロンの分級点を持つ分級機を 70 Torr 程度以下の低圧下で運転するとカニングム効果によりサブミクロン分級が可能になることを実験的に確かめた。

VI 型分級機では常圧 (760 Torr) で 2.2 μ m である分級点が、50 Torr の減圧下では 1 μ m となった。また、K 型分級機では常圧で 1.2 μ m の分級点が、70 Torr の減圧下では 0.8 μ m となり、どちらも慣性パラメータを介して予測した値とほぼ一致した。

K 型分級機の場合、さらに、30 Torr にまで操作圧を下げると分級点は 0.4 μ m になると期待される。ただし、カニングム効果は粒径が小さいほど大きく効いてくるので、分級曲線の傾きはなだらかになり、分級精度が低下するのはやむおえない。しかし、K 型分級機の特徴として、微粒回収側に吸引するクリーンエアの流量比を大きくすることにより分級精度を改善することが出来るので⁵⁾、分級精度を維持しながら分級点をサブミクロンにすることは可能であり、現在、この点の検討を進めているところである。

参 考 文 献

- 1) Yamamoto, H. et. al : Kagaku Kogaku Ronbunshu, 9, 183 (1983)
- 2) Yoshie, K. et. al : ibid. 9, 530 (1983)
- 3) Yamamoto, H. et. al : ibid. 8, 753 (1982)
- 4) Yamamoto, H. et. al : ibid. 9, 346 (1983)
- 5) Yoshie, K. et. al : ibid. 10, 323 (1984)
- 6) Yoshie, K. et. al : J. Soc. of Powder Tech., 19, 699 (1982)
- 7) Funtai Kougakukai : "Funtaikougaku Binran" p. 331, Nikkankougyou Shinbun (1986)
- 8) Takahashi, K. : "Kiso aerosol kogaku" p. 14, Yokenodo (1972)

記 号

Cc : Cunningham's factor	[-]
D_1 : characteristic length of the device	[m]
Dp : particle diameter	[μ m, m]
Kn : Knudsen number	[-]
P : gas pressure	[Torr]
u : relative velocity between gas and particle	[m/s]
u_0 : gas velocity	[m/s]
λ : mean free path of gas molecular	[μ m]
μ : gas viscosity	[kg $\cdot$ m ⁻¹ $\cdot$ s ⁻¹]
ρ_D : particle density	[kg $\cdot$ m ⁻³]
ψ : inertial parameter	[-]

粒 径 と 粒 形

Size and Form of Particles

——フーリエ係数を援用した粒子特徴の考察——

—A study for particle characterizations aided with the Fourier coefficients—

柴田 俊春* 仲山 伸二* 山口 賢治*
Toshiharu Shibata, Shinji Nakayama, Kenji Yamaguchi

abstract

With focusing any cross-relation between 'size' and 'shape' of particles, irregular olivine sands were size-classified into five groups and their particle images were analyzed in terms of size parameters (area, breadth and perimeter) and shape parameters (elongation, circularity etc). Discrete Fourier sine transformation also played the part in the analysis.

The shapes of the the particles were rather similar among the groups, except that there was a tendency to high elongation in smaller size, 0.99-1.16 mm, of the raw materials.

One of a size parameters, breadth, which was estimated from average images of the Fourier inversion was the same with sieve openings for the classification.

著 者 摘 録

粒径範囲2～1 mm 程度の不規則形状オリビン砂を5段階にふるい分けし、粒径とともに粒形（輪郭）を解析した。解析には半区間型離散フーリエ正弦変換係数を用い、粒子の投影面積、周辺長、短径、形状特徴空間との関連を調べた。

1. 緒 言

粒形を考慮した粒径の決定、あるいは同じ粒子が微細化したとき粒形が保存されるのか否かなどに対する粉体工学での追求は必ずしも新しいものではない。いくたの先達の研究により代表粒径、形状指標の定義がなされてきている。Riley¹⁾ はその間のわかりやすい小史を彼の提案する式とともに紹介している。一方粒径に関しては Folk²⁾ が19世紀末から1964年頃までの論文を統計手法を含めて151通（題名付）にわたり論評している。

しかしながら、いずれにしても画像処理との関連で粒

径と粒形問題に対する研究が開始されたのはそれほど古いことではない。

本報告はフーリエ変換を用い形状の不規則な粒体試料の粒径と粒形を具体例として考察した。

2. 試料粒子、および実験方法

試料としては長短度、角ばりなど粒子形状特性が変化に富んでいるオリビン砂を使用した。市販粒子（破碎後、粒径を1—2 mm程度に揃えた製品）1 kgをふるい分けし、5種の区分成分を得た。この各々より30—40個の粒子を試料として任意採取し、形状解析に供した。その後区分試料をもとに戻し、アルミナボール（30 mm直径）30個を媒体にして回転ボールミル（内径160 mm）中で1時間粉碎した。粉碎試料についてもふるい分け

* 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)

し、区分試料から30—40個の形状解析用粒子を準備した。粉碎条件は激しくないとはいえ、市販品に見られた最粗粒子は無くなり、一部粉状まで細粒化が進んでいた。本報告での解析対象は粉碎そのものが中心ではなかった。試料粒子は粉碎前後での共通成分に限った。このオリビン砂の粉碎前後の粒径分布を Fig. 1 に示した。

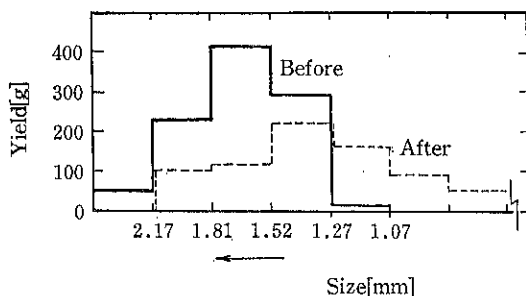


Fig. 1 Size distributions of olivine sands (before and after crushing)

形状解析は粒子の投影画像を経て、投影面積、長径、短径、長短度、円形度、周辺長などを求めた。また粒子画像の重心を求め、これと粒子画像輪郭間の動径を決め、離散フーリエ変換（半区間型）し、その変換係数群を解析した。粒子個々の画像はその重心を通る長径を基軸（横軸）に一致させ、重心を原点にとり再配置させた。動径データの採取は等角度間隔に40点である。

3. 離散フーリエ変換（半区間型） 法とその特徴

離散変換法を用いた粒子輪郭形状の標本化法についてはすでに報告した^{3,4)}。本報告の変換法も手法そのものに

は差異はなく、動径 $f(\theta)$ に対する変換係数（正弦）は次の通りである。

$$B(k) = \frac{1}{N} \sum f(\theta) \sin\left(\frac{\pi k \theta}{N}\right) \dots \dots \dots (1)$$

また上の正弦関数を余弦関数に置き換えて余弦変換係数 $A(k)$ を得る。しかし両係数の互換性のため $A(0)$ をのぞいて $A(k)$ は使用しない。ちなみに $A(0)$ は余弦関数の引数中の周波数パラメータ k が零であることより、

$$A(0) = \sum f(\theta) / N \dots \dots \dots (2)$$

で決定される。被変換関数（要素） $f(\theta)$ は動径列で構成されるので $A(0)$ は余弦変換係数の第0成分という意味に加え、上式より明らかなように動径の平均値（平均半径）に他ならない。慣用の全区間型変換係数は $\{A(2k), B(2k)\}$ によって構成される。

一方、半区間型での逆変換は次の通りである。

$$f(\theta) = \left\{ \frac{A(0) + A(N)}{2} + \sum A(k) \right\} \delta_{0\theta} + 2 \sum B(k) \sin\left(\frac{\pi k \theta}{N}\right) \dots \dots \dots (3)$$

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

この逆変換式は正弦係数と共に余弦係数を含んでいるが、この余弦係数部は $\theta=0$ のときのみ意味を持っているので $(A(0)/2)$ を除いて $A(k)$ はさほど大きな役割を果たさない。あるいは $A(0) \gg \{A(k)\} k=1, 2, \dots$ なので右辺 $\{ \}$ を $\{A(0)/2\} \delta_{0\theta}$ で近似してもよい。平均半径とも考えられる $A(0)$ は粒子の代表寸法（径）でもあるので、上式両辺をこれで除して得られる $f(\theta)/A(0)$ 、集合 $\{B(k)/A(0)\}$ は規格化に対応し、粒子径大小の影響を受けない、形状の定量的表現因子になる。

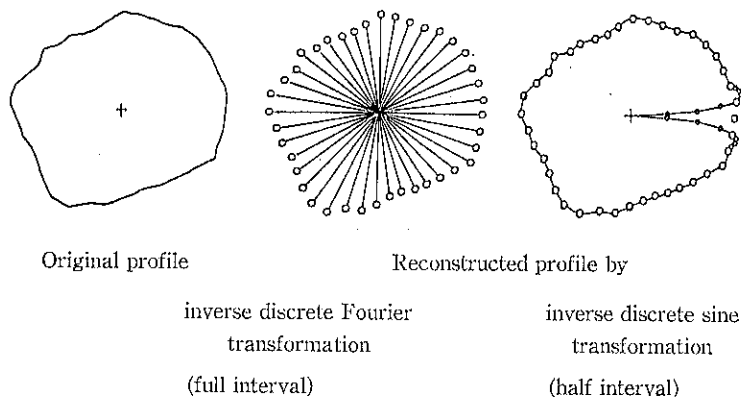


Fig. 2 Comparison between inverse discrete Fourier transformations — full interval (usual) and half interval (present) —
(+, centroid, o, sample points)

以下、粒子（集団）寸法を表現するさいには $B(k)$ の組合せから得られる指標を用いる。形は $B(k)/A(0)$ の組合せを用い、粒径、粒形解析を行う。また粒径、粒形の分布に関しては、粒子それぞれの $B(k)$ 値の統計処理（平均化など）が有効であると仮定する。

半区間型での逆変換（画像）の特徴については、別に述べた⁹⁾。ここでは、全区間型と比較した際の典型例を Fig. 2 に示す。離散変換では従来標本点上での再生（逆変換）に注目し、補間を問題にしない（精度が必要なら標本点数で補う）のに対し、本法では逆変換時の直接補間も可能である。 $\theta=0$ で $A(0)/2$ を含めない場合（近似）には重心までの輪郭の切れ込みで再生精度は落るが $A(0)/2$ を含めると $\theta=0$ での問題も軽減できる。

粒子への変換の適用では輪郭形状の凹凸が複雑ではないので、フーリエ標本点 N は 40 点として解析を進めた。

Fig. 2 の標本点も 40 点の例である。

4. 実験結果、および解析

粒子の大きさを代表する値として、各種定義の粒径がある。平均半径 $\langle A(0) \rangle$ はその一つである。しかし形が関与してくると一次元的な値では表現が困難になる。粒子処理の次元を平均半径から一次元だけ増し面積、あるいは長径と短径（または長短度）の組で表現すると粒子寸法特性の内容が豊かになる。本誌前報⁹⁾に 2.8~1.7mm (6-10 mesh) のガラス破碎粒子の投影面積と正弦係数 2 乗和の比例関係を示した。本試料での同じ関係を Fig. 3 に示す。 $B(k)$ の 2 乗和点綴は大部分が太線内に入り良好な相関がある。○印はわずかな差を示した点である。

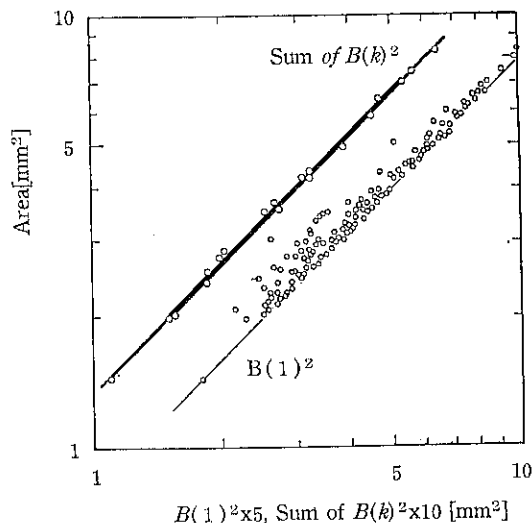


Fig. 3 Relation between area and sine coefficients —single $B(1)^2$ and sum of a set, $[B(k)^2]$

$B(1)^2$ は係数列 $\{B(k)^2\}$ 中の最大値でもある。粒子形状の対称性が強いのか、長短度が 1 に近いと $B(1)^2$ は投影面積に比例すると考えられる量である。多くの点が直線付近に位置するといえ $B(k)^2$ とより相関性は劣っている。粒子寸法の 2 パラメータによる分類については後述する (Fig. 10)。

Fig. 4 は粒子の大きさおよび形状を支配する周辺長と正弦係数の関係である。周辺長は長さの単位をもつ 1 次元量である。しかし 3 次元粒子表面の 2 次元投影量でもあり、先の面積の例より複雑さが増し、相関性は悪い。点綴集団からの外れが顕著な粒子は図示したような長短度の大きい粒子（二角形）か、鋭角的な尖点をもつ粒子である。このことから粒子の形も考えた分類では、長短度、尖度の存在は重要な意味をもつ。

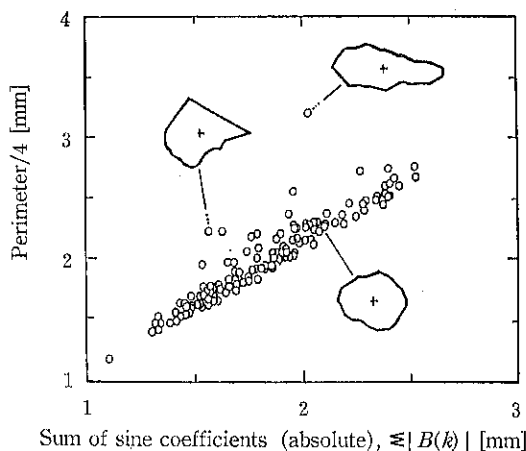


Fig. 4 Relation between perimeter and sum of sine coefficients —data scattering was caused by irregular shapes (asymmetry or elongation)—

粒子形状の角ばりや長短度の増加など形の均斉を崩した際の正弦係数の様子を Fig. 5 に示した。長短度の増加は $B(3)$ の増加と $B(5)$ の低下に効果が現れる。長短度の増加が小さく尖度が増すと、差 $\log B(5) - \log B(7)$ が増加する。

Fig. 6 は典型的な形状指標の一つでもある円形度と正弦係数との関係である。ここで正弦係数は低周波ろ波に対応する処理を行っている。1-C の減少、および $\{B(k)_{cor.}/A(0)\}^2$ の減少は粒子形状の円形化への接近を示す。

正弦係数 $B(k)$ において $B(2k+1)$ は輪郭形状の対称的骨格係数を決め、 $B(2k)$ は形状の非対称性、凹凸に関わる。Fig. 7 に粉碎前の寸法区分粒子の中からの典型例を規格化係数の和、周囲長および長短度とともに示し

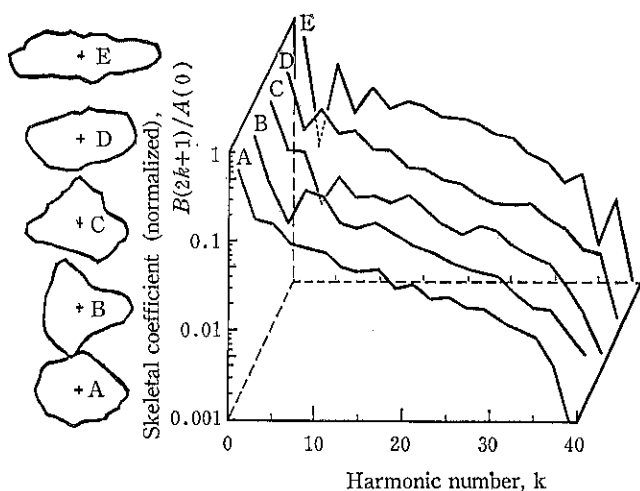


Fig. 5 Shape irregularity and relief of skeletal coefficients, $B(2k+1)$

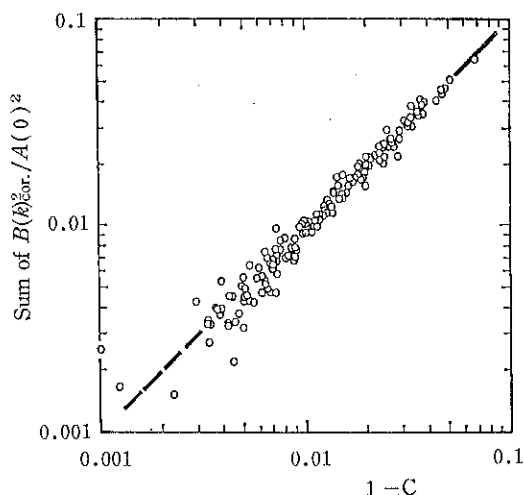


Fig. 6 Relation between circularity C , and sum of sine coefficients, $B(k)^2_{cor.}$ where the coefficients are corrected by a unit circle and squared as $B(k)_{cor.} = B(k) - B(k)_{circle}$

た。周囲長に関しては分級寸法とは対応が薄く、相関を認めるには至らなかった。これは図形の拡大や連結性とも関係すると考えられる。みかけの対称性の低下は明らかに $B(2k)^2$ 和の増大と対応している。粒子輪郭図の配置は長軸を基準にしている。そのため長方形に近い図形（例えば $0.99-1.16\text{mm}/\#3.5$ ）では長短度を大きめに算定している可能性がある。また半島部がある形状（ $1.16-1.39\text{mm}/\#3.1$ ）も長短度は大きめである。長短度は $B(3)$, $B(5)$ の差、あるいは一般的に $\sum \{B(4k-1) - B(4k+1)\}$ と相関がある。これに加えて長短度は $B(k)^2$ を $A(0)^2$ で規格化し大きさの効果を除去した量とも相

関がある (Fig. 8)。

Fig. 9 は Fig. 5 と類似の点綴であり、分級粒子の正弦係数をその平均値で調べた図である。ただし粒径が小さい $0.99-1.16\text{mm}$ の区分粒子は総てが大きい長短度を示しているわけではない。他の分級粒子と比較してその存在が特に目立つようになったことで代表形状にした。より詳細には長短度の低い粒子と高い粒子が混在しているので再区分が必要である。

図には $B(k)$ 平均値を用い再生した粒子輪郭形状を付記した。 $B(2k)$ 値は $B(2k+1)$ と比較してランダム傾向が強く、平均化によって係数の零化が進むため、再生図の角ばりがとれている。ちなみに凹凸性の強い輪郭形状の変換係数は負数をもつものが約半分近くづく傾向をもつ。角ばった形状の再生には粒径を揃えることに加えて、低周波の $B(2k)$ 成分についても分類することが必要である。Fig. 9 の再生図形ではしかし次に述べるよう長短性は推定短径を良く説明できる形で存在している。

粒子形状は像をいくつか示したように角ばりがあるとはいえず、矩形、あるいは平行四辺形を示してはいない。しかし簡便であることから参照用図形（零次近似）として、矩形をとり、この長径、短径、周囲長、面積、長短度を導入することで粒子寸法を代表する短径 b を決めた。

$$b = \text{Perimeter} / \{2(Z+1)\} \dots\dots\dots (4)$$

$$or = (\text{Area}/Z)^{0.5} \dots\dots\dots (5)$$

短径 b は周囲長基準で評価するか、面積を用いるかでデータの荷重程度に差の生ずることが懸念されるが、いずれかは分級に用いたふるいの目開き径と強い相関のあることが期待される。Fig. 10 に Fig. 9 で得られた平均

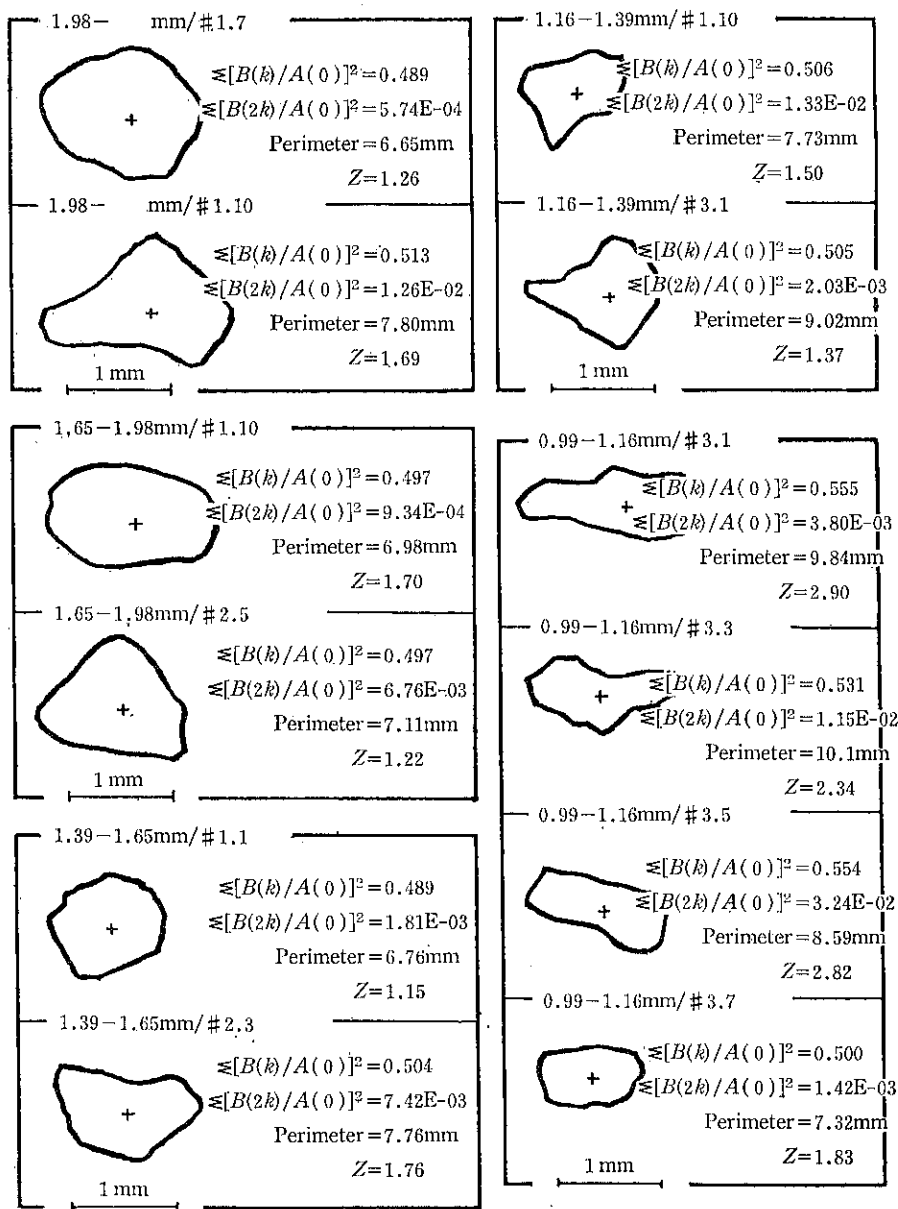


Fig. 7 Representative shapes in size intervals

モデル粒子について2つの短径を求め、ふるいの目開き径との関連を調べた。相関は予想以上に良好である。目開き領域で対角配向をして通過した粒子量は少なく、粒子は比較的偏平でないと考えられる。

長短度に関しては粒径が小さいもので細長粒子に注目したとはいえ、変化状態に明かな差が見受けられた。この差は市販原料に本来的に含まれていたのか、ふるい分

けの条件により形状分布に差が発生するのは検討の余地を残している。いずれにしても粒子分級径、短径、長短度間の関係は粒径評価の一手法としてその有効性を期待できる。

形状の分類に関しては、その特徴軸を長短度、非対称性 $\{\Sigma B(2k)^2\}$ にとった空間を用いてガラス破砕物の摩擦進行に伴う形状変化を考察した⁴⁾。ここでは特徴軸

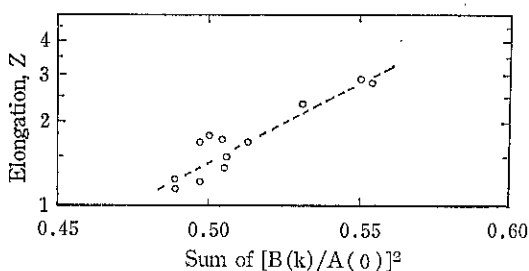


Fig. 8 Another relation between sum of non-skeletal coefficients and elongation

(指標)の内容は複雑化するが上述した経過に基づき、試行錯誤的に因子を導入し、成分分析した。解析法は遠藤⁶⁾の研究に準ずる。

特徴指標は次の通りである。

$$f1 = -0.53 + \{B(3)/B(5)\} [56 \sum \{B(2k)/A(0)\}^2 + 2.7 \sum 1B(2k+1_{cor.}/A(0)1] - 0.072A(0)/B(5) \quad \dots\dots(6)$$

$$f2 = -0.75 - 5.3 \{B(3) - B(5)\}/A(0) + 0.29A(0)/B(5) \quad \dots\dots(7)$$

上式中、含まれる定数は形状分布を特徴空間に広くゆき

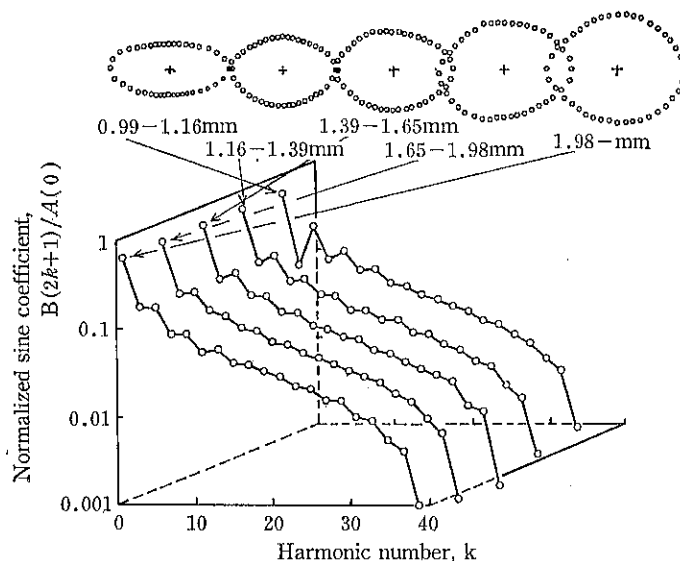


Fig. 9 Average particle shapes and their sine coefficients —particles are size-classified. small particles are not all elongated but two groups seem more opposing.—

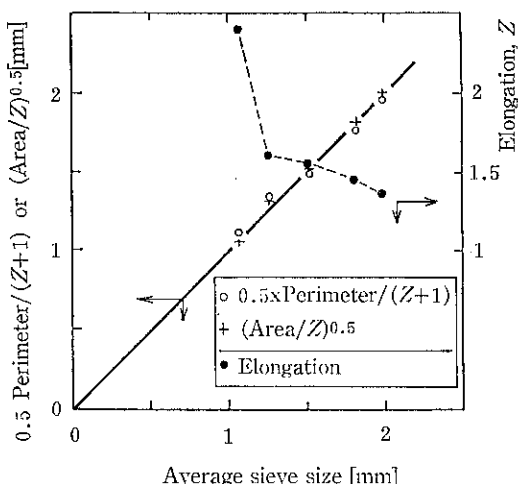


Fig. 10 Size representation (breadth) for model shapes via sine coefficients

わたるようつけた荷重係数である。この空間に配置した粒子形状の様子を **Fig. 11**に示す。 $f2$ の増加はおもに長短度の増加を表し、 $f1$ は非対称、凹凸および尖度の増加を示している。

Fig. 12 は **Fig. 11**の点綴も含めて分級径に基づき、 $f1-f2$ 空間に粒子を配置した図である。ここには **Fig. 1**で粒径分布を示した粉碎粒子(元の粒子と同一範囲径)も含めた。粉碎粒子の粒径は記号の上で区別していない。図より粉碎前の粒子は小径粒子に長短度の大きいものが多いこと、粉碎後はこの長短度の大きい粒子含量が低下したことが読みとれる。しかしこの2点を除いては粒子径が変化してもわずかに長短度が異なってくる程度で粒子形状の極端な差異は無いものと推定した。

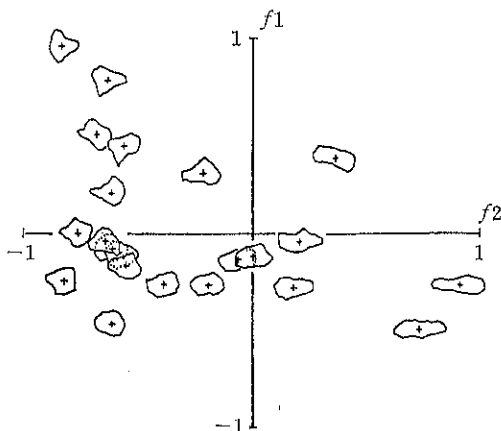


Fig. 11 Particle shapes in a characteristic space

$f1$ —index, related to roughness or ruggedness

$f2$ —index, related to elongation

5. 結 論

ふるい分けした不規則粒子（オリビン砂）を試料としフーリエ変換係数を用い解析することで寸法次元や形の不規則性の表現手法を示した。

条件は緩いが粉砕操作の結果，原試料中に存在した長短度の大きい細長小粒子は消失した。しかし測定の範囲内では粉砕前後ともに粒径による粒形の差異はあまり顕著ではないことを形状特徴空間を用いて示した。

区分粒径範囲内の平均化したフーリエ係数を用いて逆変換した結果より，粒子推定短径は分級に用いたふるい目開き径と一致した。

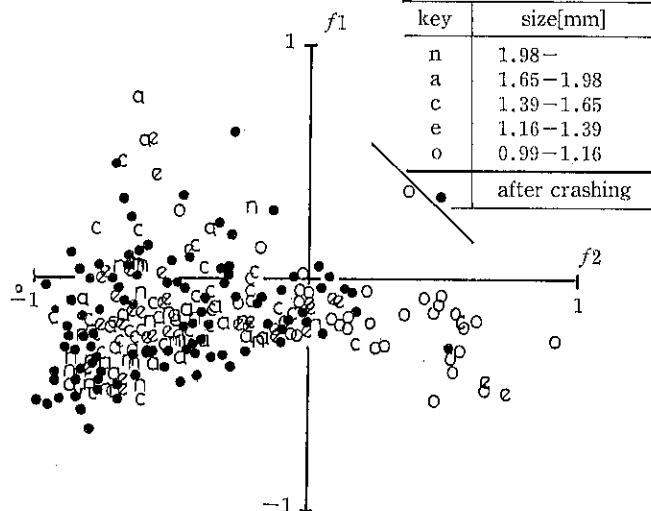


Fig. 12 Shape distributions in the characteristic space, $f1$ and $f2$
—effects of size and crashing operation—

記 号		$f(\theta)$	radius
$A(0)$	0th Fourier sine coefficient, average radius of particles, normalization factor	$f1$	index, related to roughness or ruggedness
$B(2k)$	Fourier sine coefficient, related with asymmetry	$f2$	index, related to elongation
$B(2k+1)$	Fourier sine coefficient, related with a skeletal structure	k	harmonic number
b	breadth	N	a number of Fourier sampling (=40)
C	circularity	Z	elongation
		$\delta_{\theta\theta}$	Kronecker's parameter, $\delta=1$ at $\theta=0$, $\delta=0$ at $\theta \neq 0$
		θ	angle

Σ summation for harmonic number $k, 2k, 2k+1, \dots$
circle unit circle $A(0)=1$
cor. corrected by a unit circle

文 献

- 1) Riley, G. S.:
In Search of an Easily Measurable Particle Shape Index
J. of Powder & Bulk Solids Techn., 1, pp. 34-39 (1977)
- 2) Folk, R. L.: A Review of Grain-Size Parameters, Sedimentology, 6, pp. 73-93 (1966)
- 3) 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—比較基準形状の検討—,
粉体工学会誌, 24(4), pp. 217-224 (1987)
- 4) 柴田俊春, 森久保道生, 山口賢治:
ガラス粒子の摩砕に関する形態学的研究, 粉砕,
#32, pp. 4-11 (1988)
- 5) 山口賢治, 柴田俊春:
最近の粒子形状関係文献目録
—粒子形状測定グループ会報告— (March, 1988)
- 6) 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, pp. 476-480 (1982)

特許一言メモ No. 91

——高温超電導の特許——

超電導ブームは1986年1月に IBM チューリヒ研究所のミュラー、ペドノルツ両博士が発見し、これについての第一論文を1986年9月発行の西ドイツ物理学会誌で発表し、同年12月に東大の田中昭二教授グループがその追試で確認したことから始まったといえる。

ところが、IBM グループの第一論文は特許出願されなかったようで、結果的には1986年12月、東大の笛本和雄教授(当時)が特許出願したものが世界初ということになった。これはランタン系酸化物のもので絶対温度40度付近で超電導現象を起すという。

また、超電導ブームの火付け役となった東大工学部の研究チームが、1987年1月17日に特許庁に出願した高温超電導酸化物の物質特許の内容が1988年7月20日に特許公開された。この物質組成は希土類のランタンと、バリ

ウム、銅の粉末を焼き固めた酸化物で、絶対温度25度(248°C)で電気抵抗が“ゼロ”になる。米国では「先発明主義」をとっているため、IBM が特許権者になりそうだ。

また、イットリウム系酸化物の超電導物質でも同様の問題が起きている。これを最初に発見したのは米国ヒューストン大学のチュー教授とアラバマ大学のウー教授で1987年2月6日に特許出願したが、書類に間違った組成を記述してしまい、同年3月26日に出願し直した。ところが、ATT(米国電話電信会社)が3月3日に出願しており、チュー教授は日欧の特許権は得られないことも考えられる。どちらが先に発明したかが争点にもなりうる。(S63. 10. 31日刊工業より)

(特許室)

参考資料

焼結製品の均質性におよぼす粉体成形体の影響

Effect of Initial Powder Compact on the Homogeneity of Sintered Product

原田 寧* 倉光鋼太郎* 村上 恭子* 牧野 和孝*
Yasushi Harada Kohtaro Kuramitsu Kyoko Murakami Kazutaka Makino

Abstract

In fine ceramics or electronics industries etc., the development of sintering operation, which produces homogeneous product, is considered to be one of the important problems to be elucidated urgently.

In this paper, from this point of view, the effect of initial powder compact on the homogeneity of (half) sintered product was experimentally discussed by using X-ray radiograph system. The darkness-whiteness of every X-ray radiograph was quantitatively measured. And the dependency of the initial powder bulk density distribution of powder compact on the homogeneity of (half) sintered product was systematically elucidated. As a result of it, the following conclusions were obtained.

- i) The effect of initial powder bulk density distribution of powder compact on the homogeneity of half-sintered products was shown to be predominant.
- ii) The effect of initial powder bulk density distribution of powder compact on the homogeneity of sintered product was also shown to be predominant, just like i).
- iii) To get homogeneous sintered product, homogeneous powder compact was pointed out to play an important role in the manufacturing process.

Dept. of Chem. Eng. for Resources, Mining College, Akita Univ., Akita 010

ファイン・セラミックスとか電子産業などにおいて、均質な製品を製造する焼結過程の開発が緊急に解明されるべき重要な課題の一つとなっている。

本報では、以上の観点から、(半)焼結製品の均質性におよぼす初期の粉体成形体の影響をX線透視撮影装置を用いて実験的に検討した。こうして得られたあらゆるX線写真の濃淡度を定量的に測定し、(半)焼結製品の均質性におよぼす初期の粉体成形体の嵩密度分布の依存性を系統的に検討した。

その結果、次のような結論が得られた。

I) 半焼結製品の均質性におよぼす粉体成形体の初期の嵩密度分布の影響が支配的であることを実験的に示した。

II) 焼結製品の均質性もI)と同様にかなり支配的である。

III) 均質な焼結製品を得るために、均質な粉体成形体が重要な役割をしていることを実験的に指摘した。

1. 緒 言

近年、ニューセラミックス産業において、均質な焼結体の製造技術の確立が重要な課題としてクローズ・アップされている。この均質な焼結体の製造技術の確立には、次の点を明らかにすることが必要と考えられる。

I) 最適な原料粉体の製造、II) 原料粉体の最適な予備ハンドリング、III) 最適な焼結技術等の開発

これらのうちI)およびIII)についてはそれぞれ粒子の表面改質とか造粒等の粒子設計に関する研究^{1)~3)}およびC・I・PとかH・I・Pなど種々の焼結技術の開発が活発に検討されている。しかしながら、II)すなわち粉体

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

の成形セルへの充填とか圧縮などの粉体成形操作などについては十分な検討がなされていない。それは、これらの粉体ハンドリングが最終焼結製品の均質性にどのように関連するかがほとんど解明されていないためと考えられる。そこで、本報では、以上の観点から現実の焼結体製品に注目し、その粉体成形体の嵩密度分布が焼結過程の製品の均質性にどのような影響を与えるかを実験的に検討する。すなわち、粉体成形体、半焼結体および焼結体のそれぞれの嵩密度分布をX線透視撮影装置によって撮影し、これら3つのX線透視写真の濃淡度分布間の相互関係を実験的に検討した。その結果、初期の粉体成形体の嵩密度分布が焼結過程の製品のそれに著しい影響を与えることを指摘したので、以下に報告する。

2. 実験装置および方法

本報における実験は、つぎの2項目から構成されている。

I) 供試成形体（粉体成形体、半焼結体および焼結体）の作成とX線透視撮影

II) I) で得られた X 線写真の濃淡度の解析と依存性評価

以下、順に述べる。

2.1 供試成形体の作成

本報では、現実に使用されている2種類のファインセラミックス粉体（主成分がチタン酸バリウムでバインダ添加剤が相違する）を供試粉体として採用した。Table 1にそれらの特性を示してある。供試成形体は以下のように作成する。

Table 1 The properties of test powders

Properties Powders	Particle density [kg/m ³]	Average diameter [μm]
Powder A	5.158×10^3	120
Powder B	5.321×10^3	109

所定量の供試粉体を秤量し、Fig. 1 (a) に示すとき圧縮成形セル内に出来るだけ均一になるように充填する。その表面をヘラで均し滑らかにする。次に、この粉体の水平表面上に Fig. 1 (b) の成形用フタを静かに乗せる。こうして得られた圧縮成形セルを万能試験機（島津製作所 UMH-30）にセットし、所定の圧縮応力（本報では、圧縮力 5 ton、圧縮応力 $6.85 \times 10^2 \text{ kPa}$ 一定で行った。）で供試粉体を成形する。そして、粉体成形体の重量と厚さを測定する。ここで、後述のデータ解析の際、成形体内の位置を特定するために粉体成形体の外周

上の任意の一点に Fig. 2 のようなマークをつける。

つぎに、以上のごとく作成された供試粉体成形体を Fig. 3 に示す X 線透視撮影装置内の所定の位置にセッ

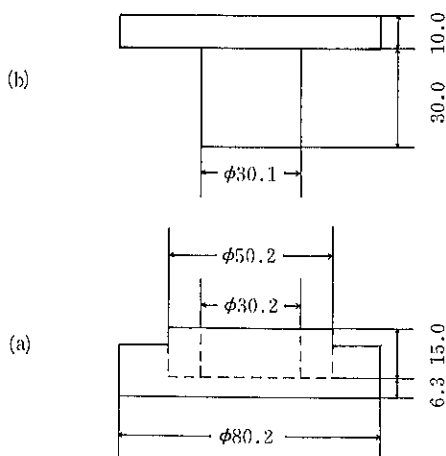


Fig. 1 Conceptual diagram of test cell for plastic press

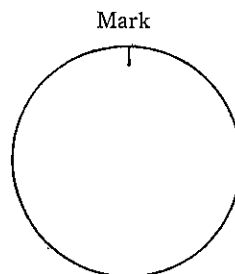


Fig. 2 The mark put to the test powder compact

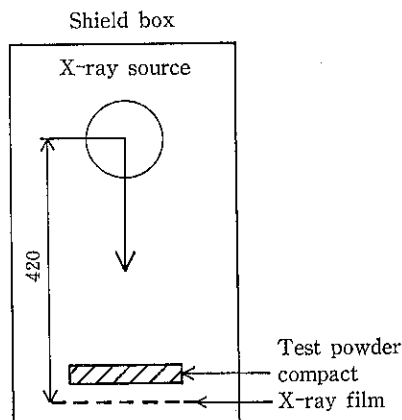


Fig. 3 Conceptual diagram of X-ray radiograph system

トし、所定のX線撮影条件⁴⁾で撮影する。そして、この粉体成形体を焼結炉（ヤマト科学株式会社，マッフル炉 FM-36）内に入れ所定の条件（温度（活性化温度1250°C以下）と半焼結時間）で半焼結する。こうして得られた半焼結体を常温まで徐冷したのち、前述と同様にX線撮影する。なお、本報において半焼結温度は、1000°C一定とした。つぎに、この半焼結体を焼結炉に入れ、**Fig. 4**に示すごとき所定の条件で焼結する。そして、前述と同様にX線撮影を行う。以上の操作を供試粉体、半焼結時間および焼結時間を変えて行う。**Photo 1**には、このようにして得られた粉体成形体、半焼結体および焼結体のそれぞれの代表的なX線写真例を示してある。

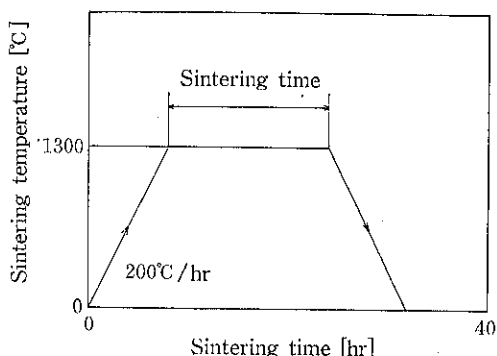


Fig. 4 Sintering mode

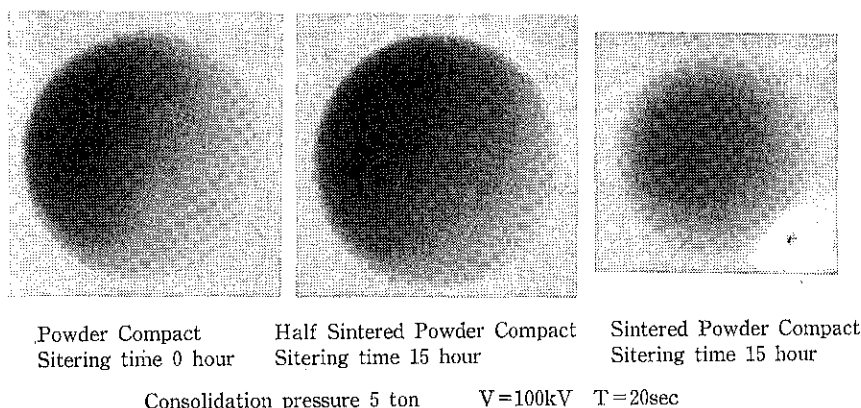


Photo 1 Typical X-ray pictures of the (test sintered) powder compact

2.2 X線写真の濃淡度分布解析とそれによる依存性評価

依存性評価本報では、粉体成形体、半焼結体および焼結体間のそれぞれの嵩密度分布の相互関係を実験的に検討することが主目的である。そのためには、これらいずれの成形体においても、そのX線透過率と嵩密度のそれぞれ任意の点の値と全体の点の平均値間に成立する次式の関係が利用できる^{5),6)}。

$$(\rho_B/\bar{\rho}_B) = (\ln(I/I_0)/\ln(\bar{I}/\bar{I}_0)) \quad (1)$$

ここで、 $\ln(I/I_0)$ （または $\ln(\bar{I}/\bar{I}_0)$ ）（および ρ_B （または $\bar{\rho}_B$ ））はそれぞれの成形体の任意の点のX線透過率および嵩密度（または成形体全体に対する平均X線透過率および嵩密度）である。Eq. (1)において $\ln(I/I_0)$ あるいは $\ln(\bar{I}/\bar{I}_0)$ は各供試粉体成形体のX線写真の濃淡度に関係する量である。したがって、X線写真の濃淡度分布によって成形体の嵩密度分布の特徴を検討することが可能と考えられる。そこで、本報では、これらの3種類の成形体間の嵩密度分布の相互関係を以下のごとくそれ

ぞれのX線写真の無次元濃淡度分布の相互関係によって評価することにする。

いま、もし **Photo 1** において粉体成形体と焼結体とのそれぞれのX線写真の濃淡度分布が互いに一致しているとなれば、両成形体の互いに対応するすべての位置での無次元濃淡度（ $\equiv \ln(I/I_0)_A / \ln(\bar{I}/\bar{I}_0)_A$ ）は、互いに等しくなるはずである。ただし、 $\ln(I/I_0)_A$ および $\ln(\bar{I}/\bar{I}_0)_A$ はそれぞれ成形体の任意の位置に対応するX線写真の濃淡度に対するプレスケール色濃淡度計の読みおよび前述のX線写真の全体のプレスケールの読みの平均値である。この両成形体の無次元濃淡度を **Fig. 5**のごとく一方を縦軸、他方を横軸にプロットすれば、これらの点は原点を通る勾配45°の直線上(①)にのるはずである。すなわち、この場合、粉体成形体の嵩密度分布が焼結体のそれに非常に強い影響を与えていると評価できる。一方、完全に均質な焼結体の場合には、前述の無次元濃淡度のプロットは **Fig. 5** ②のごとく点(1,1)を通る直線上にのるはずである。すなわち、この場合、粉体成形体の嵩密度分布は焼結体のそれには全く影響しな

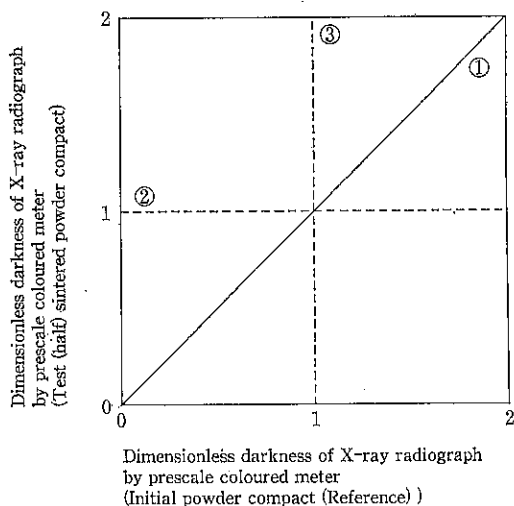


Fig. 5 Evaluation method of the dependency between powder compacts

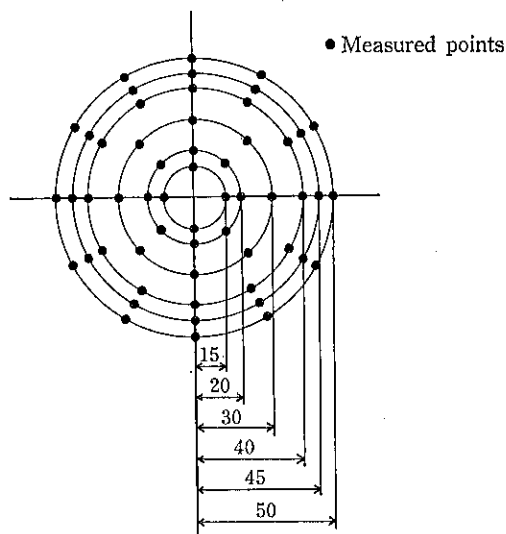


Fig. 6 Measuring points in the powder compact in this paper

いと評価できる。また、逆に焼結体の嵩密度分布の幅が著しく増大した場合は、前述の無次元濃淡度プロットは Fig. 5 ③の直線近傍に集まるはずである。

したがって、本報では、以上の評価法によって粉体成形体、半焼結体および焼結体間の各均質性の相互関係を検討する。ただし、成形体の各X線写真における測定点は、Fig. 6に示した56点とした。

3. 実験結果および考察

本報では、粉体成形体の嵩密度分布がその半焼結体および焼結体のそれにどの程度、影響を与えているかに注

目している。そこで以下では、粉体成形体と半焼結体および粉体成形体と焼結体との2つの場合に分けて述べる。

Figs. 7~11には、それぞれ粉体AおよびBの場合の前者の組合せに対する前述の無次元濃淡度プロットをその回帰曲線(太線)とともに半焼結時間をパラメータとして示してある。これらによれば、粉体の種類によらず、いずれの場合も半焼結時間が短い場合は無次元濃淡

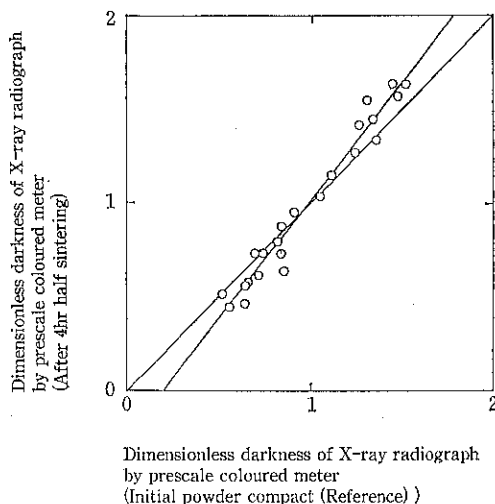


Fig. 7 The dependency between dimensionless darkness of 4hr half-sintered powder compact and that of powder compact (Powder A)

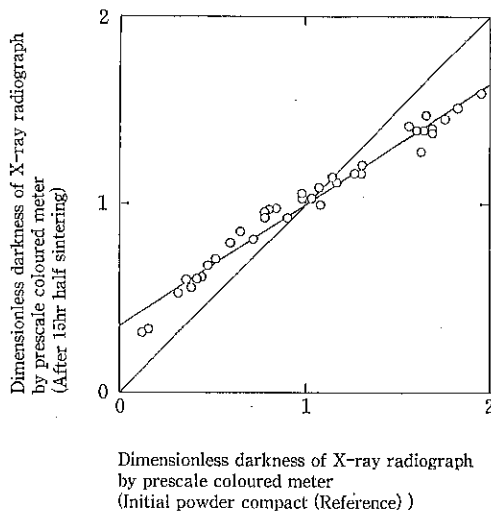


Fig. 8 The dependency between dimensionless darkness of 15hr half-sintered powder compact and that of powder compact (Powder A)

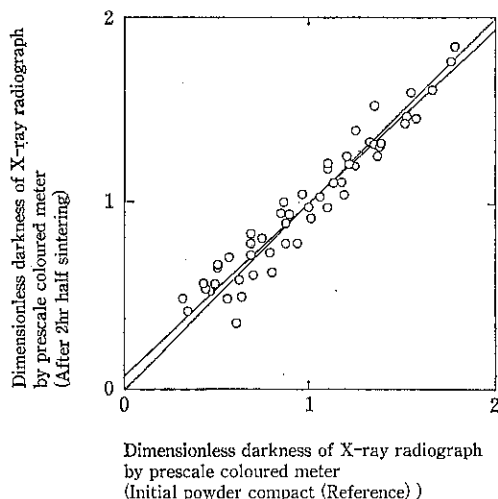


Fig. 9 The dependency between dimensionless darkness of 2hr half-sintered powder compact and that of powder compact (Powder B)

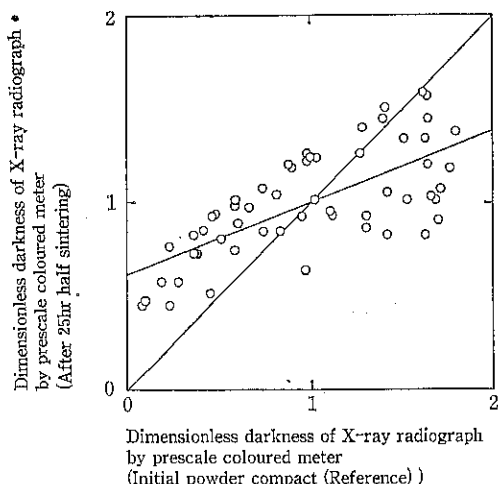


Fig. 11 The dependency between dimensionless darkness of 25hr half-sintered powder compact and that of powder compact (Powder B)

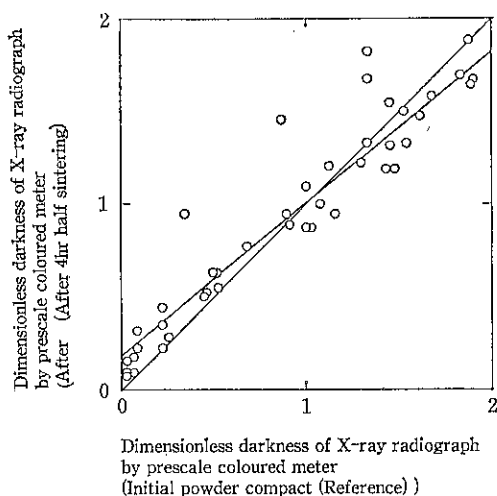


Fig. 10 The dependency between dimensionless darkness of 4hr half-sintered powder compact and that of powder compact (Powder B)

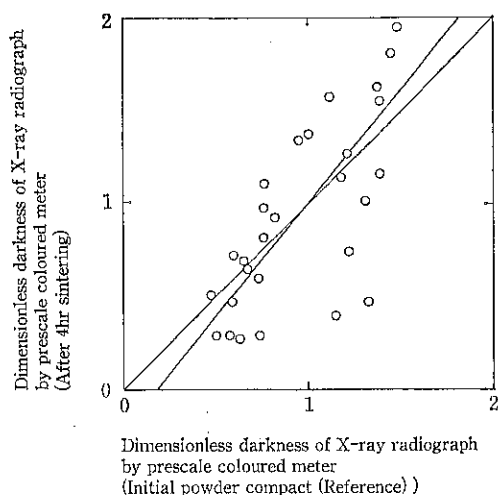


Fig. 12 The dependency between dimensionless darkness of 4hr half-sintered powder compact and that of powder compact (Powder A)

度プロットは原点を通る勾配45°の直線 (Fig. 5 ①) の近傍に存在していることがわかる。すなわち、このことは、半焼結体の均質性に粉体成形体のそれが強く依存していることを意味している。一方、半焼結時間が増大すると、無次元濃淡度プロットはそのバラツキを若干、増大させながら直線 (Fig. 5 ①) から徐々に均質性の増大方向 Fig. 5 ②に移動する。しかしながら、半焼結時間25時間に達しても、水平にはならず初期の粉体成形体の

影響が強く残っている。Figs. 12~16 には Figs. 7~11 のそれぞれの条件に対する粉体成形体と焼結体間の無次元濃淡度プロットをその回帰曲線 (太線) とともに示してある。これらによれば、いずれの場合も前述と同様に焼結時間が増大するにつれて、無次元濃淡度プロットが直線 (Fig. 5 ①) から、より水平側つまり焼結体より均質化する方向に変化することがわかる。しかしながら、初期の粉体成形体の影響は大きく、無視できない。

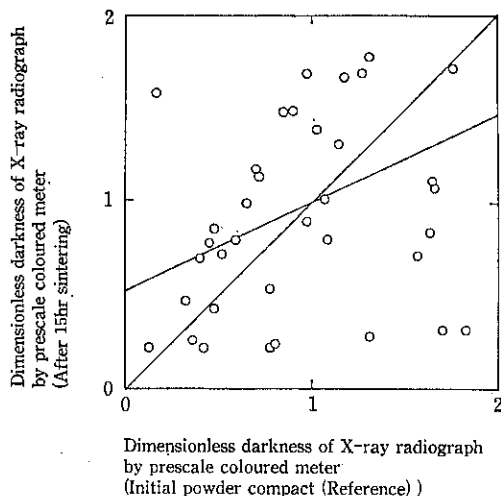


Fig. 13 The dependency between dimensionless darkness of 15hr half-sintered powder compact and that of powder compact (Powder A)

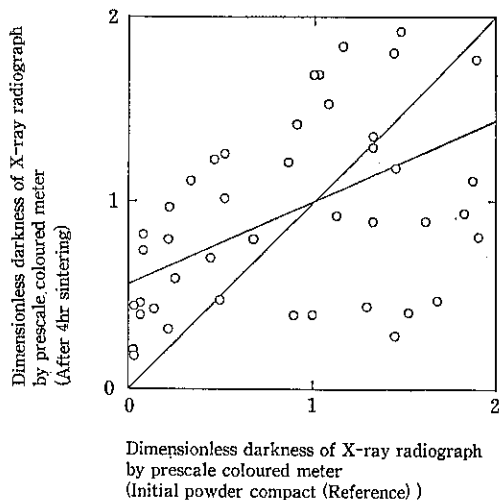


Fig. 15 The dependency between dimensionless darkness of 4hr half-sintered powder compact and that of powder compact (Powder B)

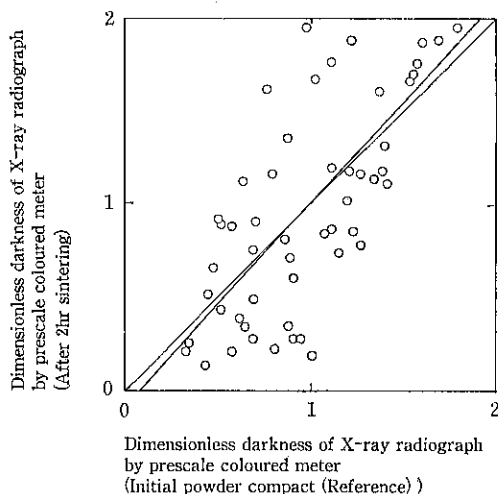


Fig. 14 The dependency between dimensionless darkness of 2hr half-sintered powder compact and that of powder compact (Powder B)

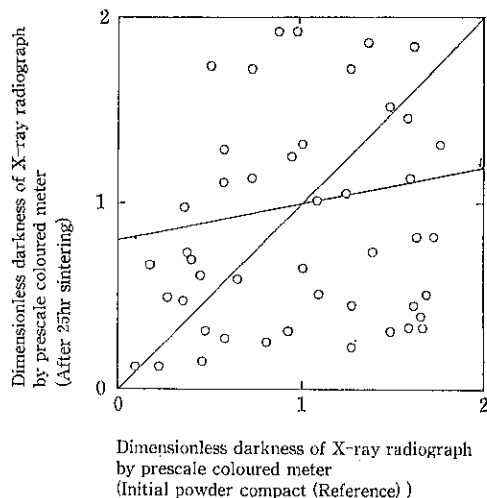


Fig. 16 The dependency between dimensionless darkness of 25hr half-sintered powder compact and that of powder compact (Powder B)

また、前述の結果と比較してみると、全体として無次元濃度プロットがかなりばらついていることが指摘できる。これは、焼結体の嵩密度形成メカニズムが半焼結体のそれに比較して、より複雑となっていることを示唆しているものと考えることができる。

以上より、半焼結体および焼結体のいずれの場合も、それぞれの均質性にその初期の粉体成形体の嵩密度分布が強く影響を与えていると結論できる。

4. 結 言

以上、本報においては、半焼結体あるいは焼結体の均質性におよぼす初期の粉体成形体の嵩密度分布の影響をX線透視撮影装置^{4)~6)}を用いて実験的に検討した。その結果、次のような結論が得られた。

I) 半焼結体の均質性におよぼす粉体成形体の初期の嵩密度分布の影響が支配的であることを実験的に示した。

II) 焼結体の均質性におよぼす粉体成形体の初期の嵩密度分布の影響が, I) と同様にかなり支配的であることを実験的に示した.

III) 均質な焼結製品を得るために, 均質な粉体成形体が重要な役割を示していることを実験的に指摘した.

引用文献

- 1) 鈴木, 桑原: 粉体工学会誌, **23** (1986) 401.
- 2) 川島, 半田, 竹内, 奥村: 粉体工学会誌, **23**(1986) 719.
- 3) 講座小委員会: セラミックス基礎工学講座, **16** (1981) 294.
- 4) 牧野, 倉光, 山田, 日高: 粉体工学会誌, **23**(1986) 3.

5) 牧野, 東山, 山田, 倉光: 粉体工学会誌, **22**(1985) 526.

6) 東山, 塚田, 倉光, 牧野: 粉体工学会誌, 掲載決定 (1987)

Nomenclature

ρ_B	: Powder bulk density	[kg·m ⁻³]
$\bar{\rho}_B$	: Average powder density	[kg·m ⁻³]
I_0	: X-ray intensity of incidence	
I	: X-ray intensity penetrated through the powder compact	
(I/I_0)	: X-ray penetration of the powder compact	
$(\bar{I}/I_0)$	: Average X-ray penetration of the powder compact	
V	: X-ray pipe voltage	[kV]
T	: X-ray radiating time	[sec]

特許一言メモ No. 92

——暗躍する発展途上国の商標ブローカー——

先進国有名企業の商標を狙い撃ちして, 発展途上国で登録する国際組織がいるらしい. 有名企業の商標を未登録の国で先んじて登録, 企業に売りつける商売だ.

1966年, モナコの企業が三井, 三菱, 東芝などの名を欧州各国で登録, 欧州でこうした名前が使えなくなりそうな騒ぎがあった. 1982年には, フランスで日本のカメラメーカーの商標に類似した名前が大量に登録されてい

ることが明らかになり, トラブルになりかけた.

お話しを日本に求めてもお菓子で「鳴門大橋」「瀬戸大橋」「平成…」の登録商標事件が新聞紙上ににぎわしていた. これも商標ブローカーによるものとはいわないが, 結果的には同じようなものとなった.

(S 63. 11. 30日経ほか)

(特許室)

特許一言メモ No. 93

——数学の新解法が「発明」——

線形計画法と呼ばれる現代数学の最新分野での画期的な新解法とそれをもとにしたコンピュータシステムが, ATT (米電話電信会社) より特許出願され, 米国ではすでに3件の特許が成立した. 同社は日本にも同じような特許を出願しており, 現在, 特許庁で審査中だ. これまで数学的方法や科学理論などは「人類の共有財産」と

して特許の国際的な原則であっただけに, 日本企業の特許関係者によると, 米国の今回の決定は「一方的な拡大解釈」と大きな論議を呼びそうだ.

(S 63. 9. 2朝日より)

(特許室)

空気輸送における急拡大損失

Pressure Drop due to Abrupt Enlargements in Pneumatic Transport

富田 侑嗣* 田代 博之**

Yuji Tomita Hiroyuki Tashiro

1. はじめに

空気輸送ではガス速度や粒子速度の増加を避けるため輸送管路断面積を拡大することがある。拡げ方として、ディフューザのように徐々に拡げるものと急に拡大するものがある。ここでは急拡大についていくつかの粒子による付加急拡大損失のデータを示し、このデータによる圧力損失の計算法について述べる。なお固気二相流における断面変化を扱ったものとして、鉛直管について Jung¹⁾ の研究、ベンチュリ管について阪田²⁾ の研究、水平管について山本³⁾ の研究がある。

2. 急拡大損失の表わし方

輸送管内の空気輸送の取り扱い方としていくつかの方法が考えられるが、ここでは固気二相流の立場からその一次元近似によって急拡大損失を検討してみる。

図1に急拡大管路を示す。上流管に関するものを添字1で、下流管に関するものを添字2で示す。図の1, 2の2点間に修正ベルヌーイの式を書くと次のようになる。

$$\begin{aligned} p_1 + \frac{1}{2}\rho_1(1-c_1)u_1^2 + \frac{1}{2}\sigma c_1 v_1^2 + \{\rho_1(1-c_1) + \sigma c_1\}gz_1 = \\ p_2 + \frac{1}{2}\rho_2(1-c_2)u_2^2 + \frac{1}{2}\sigma c_2 v_2^2 + \{\rho_2(1-c_2) + \sigma c_2\}gz_2 \\ + \zeta \frac{1}{2}\rho_1(1-c_1)u_1^2 + \zeta_s \frac{1}{2}\sigma c_1 v_1^2 + \lambda_1 \frac{l_1}{D_1} \frac{1}{2}\rho_1(1-c_1)u_1^2 \\ + \lambda_2 \frac{l_2}{D_2} \frac{1}{2}\rho_2(1-c_2)u_2^2 + \lambda_{s1} \frac{l_1}{D_1} \frac{1}{2}\sigma c_1 v_1^2 + \lambda_{s2} \frac{l_2}{D_2} \frac{1}{2}\sigma c_2 v_2^2 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで p : 圧力, u : ガス速度, v : 粒子速度, c : 粒子

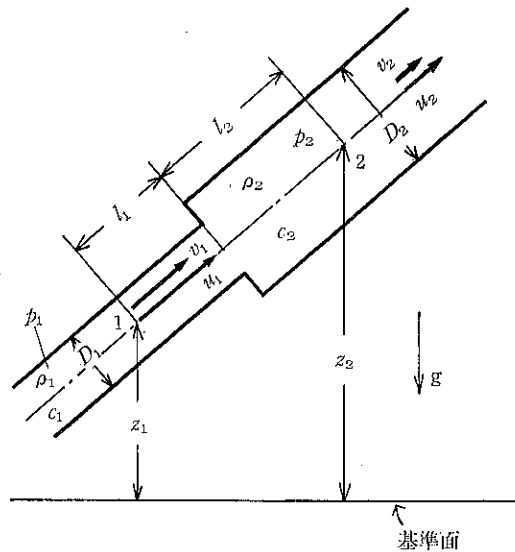


Fig.1 急拡大管

体積濃度, ρ : ガス密度, σ : 粒子密度, g : 重力加速度, z : 基準面からの高さ, ζ : 急拡大損失係数, λ : 管摩擦係数, l : 管長, D : 管直径, 添字 s : 粒子相。

図2は図1に示した急拡大管路における式(1)の各項を模式的に示したものである。拡大に際して運動エネルギーは100%の効率で静圧に変換されないため、拡大損失が生ずるのである。拡大損失が減少すれば、その分回復圧力 $4p_E$ が増すことになる。二相流のモデルでは圧力、運動エネルギー、位置エネルギー、損失等をガス流によるものと粒子流によるものとに分割して考える。なお急拡大損失の表現として式(1)のように上流側の運動エネルギーを使って定義するものと下流側のものを使って定義するものがあるので注意が必要である。

ところで式(1)はそのままでは複雑なので現実的に即して

* 九州工業大学工学部設計生産工学科
(〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1)
Tel (093) 871-1931(代)

** 久留米工業大学工学部機械工学科
(〒830 久留米市上津町2228-64)
Tel (0942) 22-2345

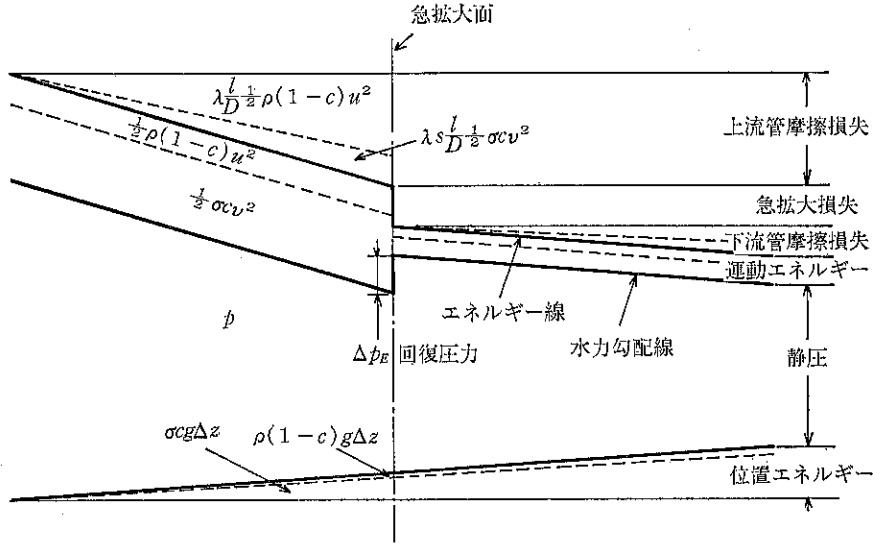


Fig. 2 急拡大面前後の諸量の変化

簡略化する。混合比 m は粒子とガスの質量流量比として

$$m = \sigma v / \rho(1-c)u \quad (2)$$

によって定義される。これから c は次のようになる。

$$c = m / \left(\frac{\sigma}{\rho} \frac{v}{u} + m \right) \quad (3)$$

空気輸送では $v/u < 1$, $\sigma/\rho > 10^3$ であるので, $m \leq 10$ であれば, 式(3)は次のように近似される。

$$c \approx m \rho u / \sigma v \quad (4)$$

よって $c < 10^{-2}$ であり, 次のようにおける

$$1-c \approx 1$$

よって u はいわゆる見掛けのガス速度となる。急拡大損失の研究では 1 断面として急拡大部直前, 2 断面として圧力回復が最大となる断面がとられる。このとき $(l_1 + l_2)/D < 10$ であるので摩擦損失や位置エネルギーは他の項に比べ無視される。又 1, 2 断面間でのガス密度の変化も無視される。なお急拡大損失を次のように置く方が便利である。

$$\zeta_s \frac{1}{2} \sigma c_1 v_1^2 = \zeta_z \frac{1}{2} \rho u_1^2 \quad (5)$$

以上の仮定をおくと, 式(1)は次のように変形される。

$$p_2 - p_1 = \frac{1}{2} \rho u_1^2 - \frac{1}{2} \rho u_2^2 + \frac{1}{2} \sigma c_1 v_1^2 - \frac{1}{2} \sigma c_2 v_2^2 - (\zeta_s + \zeta_z) \frac{1}{2} \rho u_1^2 \quad (6)$$

次に急拡大損失係数について検討してみよう。単相流では, ボルダ・カルノーの損失としてよく知られ

$$\zeta = (1-\beta^2)^2 \quad (7)$$

が運動量の理論によって与えられている。ここで β は直径比で D_1/D_2 である。固気二相流についても運動量

の理論を適用すると ζ_z 次のように簡単に求まる。

$$\zeta_z = (1\varphi_1 - 2\varphi_1\beta^2 + \varphi_2\beta^4)m \quad (8)$$

ここで φ は速度比 v/u である。Jung¹⁾ は φ を 1 とおき, 補正係数 ζ_c を使って次のように与える。

$$\zeta_z = (1-\beta^2)^2 m + \zeta_c \quad (9)$$

実験値を使って $\zeta_c = -0.025$ を与えている。ところで ζ_z を実験的に式(6)に基づいて求めようとするれば, ガスおよび粒子流量, 急拡大前後の圧力のほかに, 粒子速度の測定が必要である。Jung は粒子速度の測定をせずに, 回復圧力を前述の運動量の理論に基づいて

$$\Delta p_E = \frac{1}{2} \rho u_1^2 \{ 2\beta^2(1-\beta^2)(1+m) - \zeta_c \} \quad (10)$$

とおき, これを回復圧力の測定値と比較している。つまり ζ_c を求めている。圧力差だけから実験的に急拡大損失を求めるには森川ら^{3), 4)} のように粒子相の運動エネルギーのと粒子による付加急拡大損失をまとめて

$$p_1 + \frac{1}{2} \rho u_1^2 = p_2 + \frac{1}{2} \rho u_2^2 + (\zeta + \zeta_p) \frac{1}{2} \rho u_1^2 \quad (11)$$

とおく方がわかりやすい。よって回復圧力は

$$\Delta p_E = p_2 - p_1 = \frac{1}{2} \rho u_1^2 - \frac{1}{2} \rho u_2^2 - (\zeta + \zeta_p) \frac{1}{2} \rho u_1^2 \quad (12)$$

となる。なお ζ_s , ζ_z , ζ_p の関係は次のようになる。

$$\begin{aligned} \zeta_s \sigma c_1 v_1^2 &= \zeta_z \rho u_1^2 \\ &= \zeta_p \rho u_1^2 + \sigma (c_1 v_{12} - c_2 v_2^2) \end{aligned} \quad (13)$$

又式(8), (13)から ζ_p は次のようになる。

$$\zeta_p = -2\beta^2(\varphi_1 - \varphi_2\beta^2)m \quad (14)$$

Jung の理論では次のようになる。

$$\zeta_p = -2\beta^2(1-\beta^2)m + \zeta_c \quad (15)$$

3. 急拡大管路の全圧力損失の計算法

図1のような急拡大を含む管路に沿う全圧力損失の計算法を検討してみよう。\$l_1, l_2\$ が十分長く、\$l_1+l_2\$ 間の全圧力損失を \$\Delta p_T\$ とすれば、図2を参照しながら

$$\begin{aligned} \Delta p_T &= \frac{1}{2} \rho u_1^2 + \lambda_1 \frac{l_1}{D_1} \frac{1}{2} \rho u_1^2 + \frac{1}{2} \sigma c_1 v_1^2 + \lambda_{s1} \frac{l_1}{D_1} \frac{1}{2} \sigma c_1 v_1^2 \\ &\quad + (\rho + \sigma c_1) g \Delta z_1 - \left(\frac{1}{2} \rho u_1^2 - \frac{1}{2} \rho u_2^2 - \frac{1}{2} \zeta \rho u_1^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sigma c_1 v_1^2 - \frac{1}{2} \sigma c_2 v_2^2 - \frac{1}{2} \zeta_s \rho u_1^2 \right) + \lambda_2 \frac{l_2}{D_2} \frac{1}{2} \rho u_2^2 \\ &\quad + \lambda_{s2} \frac{l_2}{D_2} \frac{1}{2} \sigma c_2 v_2^2 + (\rho + \sigma c_2) g \Delta z_2 \\ &= \lambda_1 \frac{l_1}{D_1} \frac{1}{2} \rho u_1^2 + \lambda_{s1} \frac{l_1}{D_1} \frac{1}{2} \sigma c_1 v_1^2 + (\rho + \sigma c_1) g \Delta z_1 \\ &\quad + \frac{1}{2} (3 + \zeta_s) \rho u_1^2 + \frac{1}{2} \rho u_2^2 + \frac{1}{2} \sigma c_2 v_2^2 + \lambda_2 \frac{l_2}{D_2} \frac{1}{2} \rho u_2^2 \\ &\quad + \lambda_{s2} \frac{l_2}{D_2} \frac{1}{2} \sigma c_2 v_2^2 + (\rho + \sigma c_2) g \Delta z_2 \quad (16) \end{aligned}$$

となる。図1のような直線管路に急拡大が \$n\$ 個あれば一般に

$$\begin{aligned} \Delta p_T &= \frac{1}{2} \rho u_{n+1}^2 + \frac{1}{2} \sigma c_{n+1} v_{n+1}^2 + \sum_{i=1}^{n+1} (\lambda \rho u_i^2 + \lambda_s \sigma c_i v_i^2) \frac{l_i}{D_i} \\ &\quad + \sum_{i=1}^n (\zeta_i + \zeta_s) \frac{1}{2} \rho u_i^2 + \sum_{i=1}^{n+1} (\rho + \sigma c_i) g \Delta z_i \quad (17) \end{aligned}$$

となる。これに対して \$\zeta_p\$ を使う場合には式(16)は

$$\begin{aligned} \Delta p_T &= \frac{1}{2} \rho u_{n+1}^2 + \frac{1}{2} \sigma c_1 v_1^2 + \sum_{i=1}^{n+1} (\lambda \rho u_i^2 + \lambda_s \sigma c_i v_i^2) \frac{l_i}{D_i} \\ &\quad + \sum_{i=1}^n (\zeta_i + \zeta_p) \frac{1}{2} \rho u_i^2 + \sum_{i=1}^{n+1} (\rho + \sigma c_i) g \Delta z_i \quad (18) \end{aligned}$$

となる。式(18)からわかるように \$\zeta_p\$ は運動エネルギーの減少分を差し引いているため、全圧力損失の計算では式(16)のように上流側の運動エネルギーが残ることになる。

4. 付加急拡大損失係数の実験値

Jung は粒子の自由落下速度 \$u_g\$ が 0.9m/s から 1.5m/s のいくつかの石英砂について、直径比 \$\beta\$ が 0.515 から 0.702 の範囲について実験を行ない、前述の \$\zeta_c = -0.025\$ とすれば、回復圧力が式(10)とよく合うことを示している。なお、石英砂の粒子密度は 2600kg/m\$^3\$ であるが平均粒径については不明である。又混合比は、2.2 以下でなされたものである。そして近似的に \$\zeta_c\$ を無視してもよいと述べている。そうすると Jung の方法では \$\zeta_p\$ は式(11)から次のようになる。

$$\zeta_p = -2\beta^2(1-\beta^2)m \quad (19)$$

ところで我々も急拡大損失を種々の配置、直径比、粒子について調べてきた^{5),6),7)}。式(19)によれば \$\zeta_p\$ は \$m\$ に比例し、粒子の種類に依存しないことになる。図3は水平管で \$\beta = 0.570\$ の急拡大での無次元回復力 \$\overline{\Delta p_E} = \Delta p_E / \frac{1}{2} \rho u_1^2\$ を \$u_g\$ が 0.47m/s の P.V.C. パウダー、0.91m/s、1.86m/s のガラスビーズについて混合比 \$m\$ に対して示すものである。なお、P.V.C. パウダーの粒子密度は 1330kg/m\$^3\$ 平均粒径は 139\$\mu\$m、ガラスビーズの粒子密度は 2480kg/m\$^3\$、平均粒径は 151\$\mu\$m と 254\$\mu\$m である。\$\overline{\Delta p_E}\$ は \$m\$ 小さいときガスのみの場合と同じであるが、\$m\$ のある値からそれぞれの粒子ごとに回復圧力が増加していることがわかる。図4は図3の結果を \$\zeta_p\$ と \$m\$ の関係で図示したものである。\$\zeta_p\$ は \$\beta\$ が同じであって粒子によって異なること、\$m\$ が小さいときはガスのみの場合とほぼ同じで、式(19)のように \$m\$ に比例しないことがわかる。我々は粒子の影響は次式の定義の流束リチャードソン数 \$R_f\$

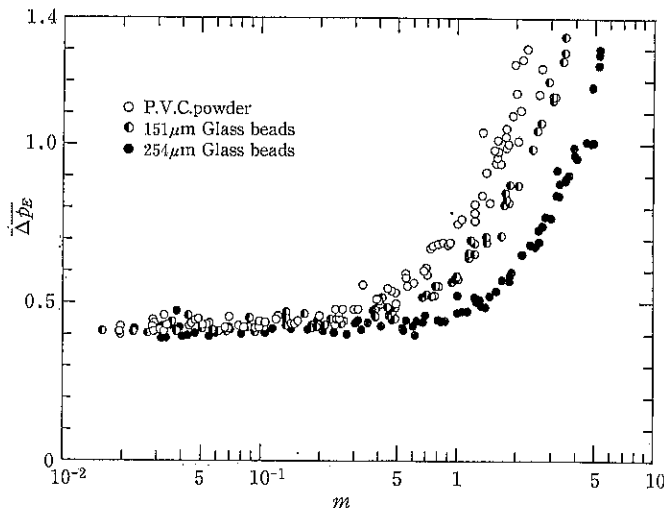


Fig. 3 無次元回復圧力と混合比との関係 (\$\beta=0.570\$)

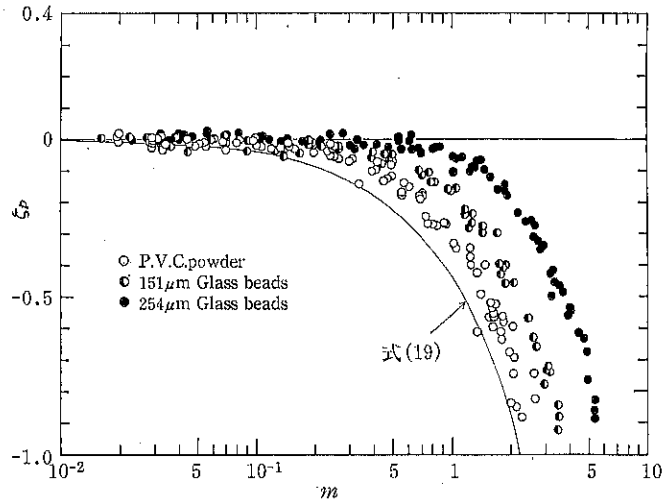


Fig. 4 付加急拡大損失係数と混合比との関係 ($\beta=0.570$)

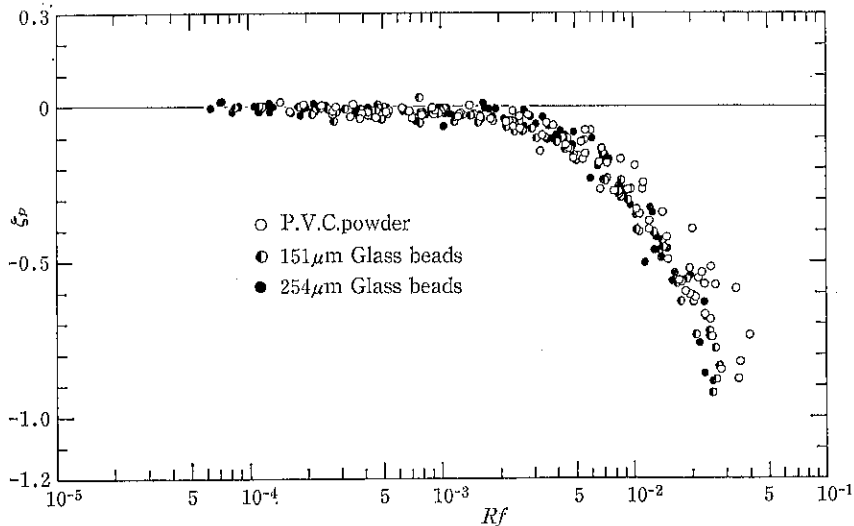


Fig. 5 付加急拡大損失係数と流束リチャードソン数との関係 ($\beta=0.570$)

$$R_f = mD_3 / (1 + \beta) u_i t^* \quad (20)$$

を使うとうまくまとめられることを見出した。ここで、 $t^* = u_g / g$ である。図5は図3と同じ実験値を ζ_p と R_f で図示したものである。図6は垂直上昇管で $\beta = 0.570$ について同じ粒子による実験結果を示す。図5、6からわかるように $R_f \geq 1.5 \times 10^{-3}$ において ζ_p は負となり、この範囲に対する ζ_p の実験式として次式が得られる。

$$\zeta_p = 0.0015 - 0.1(I_n R_f + 6.38)^2, \quad R_f \geq 1.5 \times 10^{-3} \quad (21)$$

5. 計算例

$\sigma = 2480 \text{ kg/m}^3$, $u_g = 1.86 \text{ m/s}$ のガラスビーズを輸送量 $G_s = 2 \text{ t/h}$ で全長 100m の水平管で輸送する。上流管の直径が 67.9mm, 長さ 50m, 下流管の直径が 105.3 mm, 長さ 50m とし, 入口空気速度は 25m/s で, 20°C の等温流れとすると, 全圧力損失 $4p_T$ を求めよ。

$4p_T$ は式(18)から次のようになる。

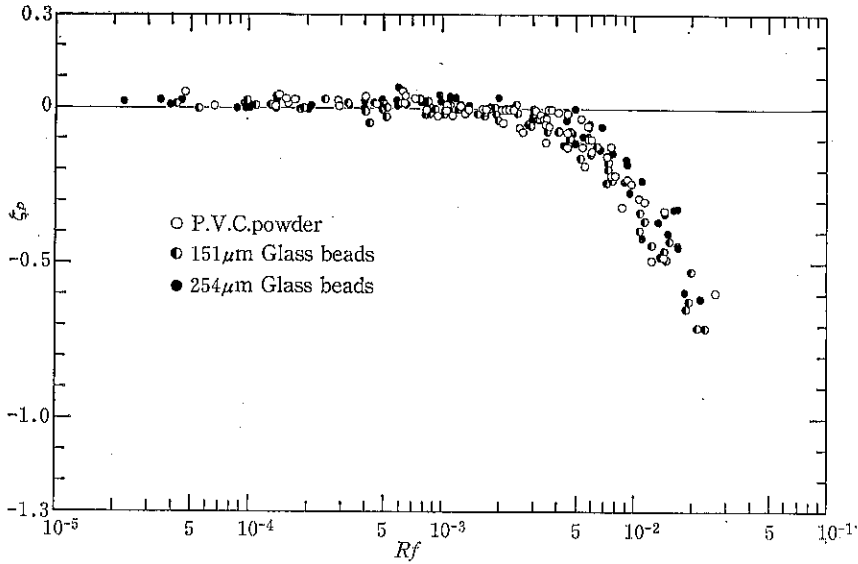


Fig. 8 垂直上昇管における付加急拡大損失係数と流束リチャードソン数との関係

$$\begin{aligned} \Delta p_T = & \frac{1}{2} \rho u_2^2 + \frac{1}{2} \sigma c_1 v_1^2 + \lambda_1 \frac{l_1}{D_1} \frac{1}{2} \rho u_1^2 + \lambda_{s1} \frac{l_1}{D_1} \frac{1}{2} \sigma c_1 v_1^2 \\ & + \lambda_2 \frac{l_2}{D_2} \frac{1}{2} \rho u_2^2 + \lambda_{s2} \frac{l_2}{D_2} \frac{1}{2} \sigma c_2 v_2^2 + \zeta \frac{1}{2} \rho u_1^2 \\ & + \zeta_p \frac{1}{2} \rho u_1^2 \end{aligned} \quad (22)$$

計算では粒子速度が必要である。ここでは $v=0.8u$ と仮定する。 λ はプラジウス則 $\lambda=0.3164 R_e^{-0.25}$, λ_s は森川の式(4) $\lambda_s=0.805/F_r^{*1.883}$ を使って与える。ここで $R_e=\rho u D/\mu$ はレイノルズ数, $F_r^*=v/\sqrt{gD}$ はフルード数である。 μ はガスの粘度である。又 $\sigma c v^2=G_s v/A$ となり, A は管断面積である。

(i) ガス密度一定の場合

大気圧を 101.3kPa とする。 $\rho=1.205\text{kg/m}^3$ とおく。 $\lambda_1=0.0173$, $\lambda_2=0.0193$, $\lambda_{s1}=0.00195$, $\lambda_{s2}=0.0154$, $m=5.1$, $\beta=0.645$, $\zeta=0.341$, $\zeta_p=-1.369$ を得るので, 各項の値を式(22)の順序で示すと

$$\begin{aligned} \Delta p_T = & (65+1534+4979+2203+597+1936+128 \\ & -516)\text{Pa}=10744\text{Pa}\approx 1096\text{mmAq} \end{aligned}$$

を得る。式(22)より回復圧力 $\Delta p_E=699\text{Pa}$ となるので, 上の結果とあわせて, ゲージ圧で各点の圧力を求めると上流管始端で 8834Pa, 上流管終端で 1834 Pa, 下流管始端で 2533Pa となる。

(ii) ガスの密度変化を考慮する場合

(i) では $\rho=\text{const.}$ としたが, 等温で 8834Pa の圧力差があれば, 上流管始端でのガス密度は 1.31kg/m^3 となる。そこで, 上流管, 下流管にわたって密度変化を考慮して計算してみよう。ガス密度は $\rho=p/RT$ で与えら

れる。空気として $R=287\text{Nm/kgK}$, 又 $T=293\text{K}$ である。第1近似として (i) の結果を使って密度を計算すると, 上流管, 下流管の平均密度はそれぞれ次のようになる。

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_1 = & \left\{ \frac{1}{2} (8.834+1.834) + 101.3 \right\} \times 10^3 / (287 \times 293) \\ = & 1.268\text{kg/m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_2 = & \left(\frac{1}{2} \times 2.533 + 101.3 \right) \times 10^3 / (287 \times 293) \\ = & 1.220\text{kg/m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{上流管終端ガス速度} = & 25 \times (101.3+8.834) / (101.3 \\ & + 1.834) = 26.7\text{m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{下流管始端ガス速度} = & 25 \times \beta^2 \times (101.3+8.834) \\ & / (101.3+2.533) = 11.0\text{m/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{下流管終端ガス速度} = & 25 \times \beta^2 \times (101.3+8.834) / 101.3 \\ = & 11.3\text{m/s} \end{aligned}$$

これから $\bar{u}_1=(25+26.7)/2=25.9\text{m/s}$, $\bar{u}_2=11.2\text{m/s}$ となる。又 $m=G_s/\rho u A$ から 4.69 となる。以上より, $\lambda_1=0.0169$, $\lambda_2=0.0199$, $\lambda_{s1}=0.00182$, $\lambda_{s2}=0.0132$, $\zeta_p=-1.260$ となる。なお R_f の計算における u_1 として 26.7m/s を使用する。以上より各項の値を式(22)の順序で示すと

$$\begin{aligned} \Delta p_T = & (77+1588+5293+2128+729+1799+145 \\ & -536)\text{Pa}=11223\text{Pa}\approx 1145\text{mmAq} \end{aligned}$$

を得る。 $\Delta p_E=740\text{Pa}$ となり, 各点のゲージ圧は上流管始端で 9209Pa, 上流管終端で 1788Pa, 下流管始端で 2528Pa となる。第2近似としてこの結果を使って同じ計算を繰返していけばよいが, この例ではほとんど変化

はない。

6. おわりに

空気輸送における急拡大での粒子による付加急拡大損失について述べてきたが、前提として急拡大部は十分発達した区間におかれているとした。急拡大部が加速区間内におかれる場合は、 ζ_p は正の値をとりうることもあり R_f に対する挙動は複雑である。又下流管での圧力回復が最大となる断面は一般に粒子があるとガスのみの場合に比べてより下流側に移る。なお急拡大部を設ける場合、水平管では粒子の堆積が生じないように拡大比を選ぶことも重要である。

引用文献

- 1) Jung, R., Brennstoff-Wärme-Kraft, 18, 8 (1966-Aug.) 377-424.
- 2) 阪田正信, 機械学会論文集, 37, 300 (昭46, 8) 1560-1568.
- 3) 山本彰外 4 名, 機械学会論文集, 42, 364 (昭51, 12), 3921-3928.
- 4) 森川敬信, 流体-固体二相流, 日刊工業新聞社(昭54)
- 5) 出口聖明外 3 名, 機械学会論文集, B, 47, 418 (昭56, 6), 1026-1033.
- 6) 田代博之, 富田侑嗣, 機械学会論文集, B, 50, 450 (昭59, 2), 360-366.
- 7) 田代博之, 富田侑嗣, 機械学会論文集, B, 51, 463 (昭60, 3), 783-788.

特許一言メモ No. 94

——特許印紙に変わって——

昭和59年7月より特許関係の手数料と登録料等の納付について今まで使用されていた収入印紙から登録関係など一部の手続きを除いてすべて特許印紙へと変更された。これは「特許特別会計法」の施行に伴い実施されたもの。いわば特許庁も独立採算制になったと言えよう。

ところで、従来の収入印紙は下は50円、100円から、上は10万円まで実に20種類もあった。そのため登録料等の納付時には限られたスペースに貼付すべく、印紙の額面の組合せに気を使ったものである。

さて、今回の特許印紙になってこのような気づかいは少しらくなった。何しろ特許印紙は10種類（百円、3

百円、5百円、千円、3千円、5千円、1万円、3万円、5万円、10万円）しかないのです。その組合せには気を使うことが無くなった。しかし、その半面、必然的に印紙の枚数が増えることになり、所定のスペース内に貼付しきれないケースも起きてきた。願書や手続き書なら上下左右の空白をさがして貼り付ければ、美的感覚は別にして一応貼付できる。ただ、納付書については貼り切れなくなるケースが多く、そのため別途用紙の添付が必要となってきた。

(特許室)

数種の医薬品結晶性粉体の多形調製法

Preparation of Polymorphs of Some Crystalline Drug Powders

金庭 延慶*, 大塚 誠*, 山口 哲夫*, 林 哲男*
Nobuyoshi Kaneniwa, Makoto Otsuka, Tetsuo Yamaguchi, Tetsuo Hayashi,
林 健児*, 松本 崇弘*, 渉 信敏*, 梅沢 修*
Kenji Hayashi, Takahiro Matsumoto, Nobutoshi Watari Osamu Unezawa

はじめに

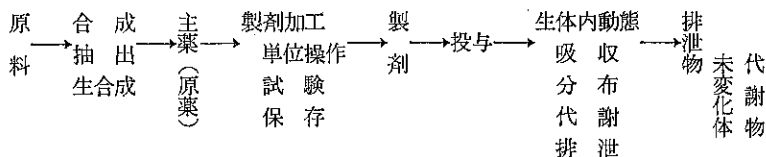
我々は現在繁用されている数種の医薬品原末の結晶、溶媒和物、非晶質固体を研究の対象としてきた。準安定形結晶や非晶質固体は製剤学的に有用とされてきたので報告も多い。しかし化学物質としては純粋であるにもかかわらず、結晶状態の純粋性についての厳密な検討は意外に少ない。調製が困難な場合が多いであろう。

医薬品原末の生理作用の強弱と化学物質としての純度との関係は各医薬品の種類によってそれぞれ異なるのは勿論であるが、結晶状態の純度も亦生理作用の発現の強度に関係する事も明らかになってきた。その中には原末の調製過程にはじまって、それらを原料に最終製品に到達するまでの製造工程に於いても、更に保存過程に於いても、光、熱、空気中の酸素、湿気などによる化学反応ばかりでなく、結晶状態が変化して品質の確保に影響する物質もある (Scheme 1)。今回は特に原末調製に於

ける結晶状態の純度に着目して報告する事にする。対象とする原末はセファレキシム (CEX)、カルバマゼピン (CBZ)、クロラムフェニコールパルミテート (CPP)、インドメタシン (IMC)、フェニルブタゾン (PBZ) 等である。

1. 結晶多形、溶媒和物、非晶質固体の調製法

原料としての原薬は合成、抽出、生成等で得られるわけであるが、従来は再結晶法、昇華法により主に得られた。しかし化学反応に重点をおく有機化学系では溶媒和物とはともかく、結晶多形等結晶状態にまで立ち入った注意は払われなかった。非晶質を含め結晶状態にまで注意が払われるようになった二成分系の溶液からの凍結乾燥法、噴霧乾燥法、溶媒和物からの脱溶媒法、単粉碎等が登上する事になる。この分野は薬剤・製剤学、物理化学系で検討されることになるが、薬剤・製剤学系でも現在まで、所謂造粒法が先行し、従ってこの分野でも製剤中の主薬の物性変化には注目されたが、製剤原料として



Scheme 1

* 昭和大学薬学部薬剤学教室
〒142 東京都品川区旗の台 1-5-8
Tel. (03) 782-0357

金庭 延慶

の原薬そのものの物性については余り注意が払われなかった。最近になってようやく薬剤・製剤学系でもっとも基礎となる原薬の基礎的性質に注目されようとしている^{1),2),3)}。

ここでは先にあげた数種の医薬品原末について従来の

調製法としては最も一般的な再結晶法を中心に、得られた結晶多形、溶媒和物、非結晶固体等の結晶状態が純粋かどうかという点に注目して検討してみた。

再結晶法では熱時溶媒に溶解し、過飽和溶液とし、これを冷却して結晶を析出させるのが一般であるが、溶媒の種類、温度、冷却速度、そして放置時間等によって生成する結晶種を異にしたり混合したりする場合があるので純粋な結晶形を得るための条件を整えるのは困難な場合が多い。安定形が作りやすいと必ずしもいいきれない化合物もある。

更に析出した結晶をろ過により溶液と分離し、得られた結晶を元素分析その他物性測定の前試料とする為の条件、即ち付着水や吸蔵している水或いは溶媒をとばし乾燥し、放置する為の条件としてただ無溶媒物となるだ

けでなく、溶媒和物の存在も考慮した場合は減圧度、放置温度、乾燥剤の種類、放置時間などを決定しなくてはならないので、これらの乾燥、放置の条件を整えるのは一層困難である。

Table 1～4 に CEX, CBZ, IMC, PBZ の元素分析値と水分定量、溶媒和物の場合は溶媒定量の結果を示した。

又 Table 5～8 には物性測定の前試料とした場合の条件と再結晶溶媒及びその条件を併記し、CBZ, IMC, PBZ については、JPXI USPXX の乾燥減量試験法、(Loss of Drying) の条件を示した。抗生物質の CEX と CPP には薬局方にこの種の規定はない。以上物性測定時の試料に対する条件だけでなく、原末の長期保存即ち貯法の条件 (光、熱、空気中の酸素、湿気等) についても充分

Table 1 Elemental Analysis of Cephalexin Polymorphs and Solvates

Sample		Calcd (%)					Found (%)				
		Mw	C	H	N	H ₂ O	C	H	N	H ₂ O ¹⁾	
Phase I (Anhydride)	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S	347.39	55.32	4.93	12.10		54.92	5.12	12.04	0.12	
Phase II (Dihydrate)	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S•2H ₂ O	383.43				9.39				9.13	
Phase III ²⁾										0.56	
Phase IV (Monohydrate)	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S•H ₂ O	365.41	52.59	5.24	11.50	4.93	52.29	5.31	11.56	5.50	
Phase IV' (Anhydride)										0.26	
Phase V (Deacetonitrilate) ³⁾										0.21	

1) Water content: Karl-Fischer method

2) Methanol content: 0.15 mol/mol (NMR method)

3) Acetonitrile content: 0.0 mol/mol (NMR method)

Table 2 Elemental Analysis of Carbamazepine Polymorphs and Its Solvates.

Sample		Calcd (%)				Found (%)		
		Mw	C	H	N	C	H	N
Form I (Anhydride)	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.26	76.25	5.12	11.86	76.41	5.12	12.24
Form II (Anhydride)	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.26	76.25	5.12	11.86	76.01	5.15	12.10
Form III (Anhydride)	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.26	76.25	5.12	11.86	76.41	5.06	12.22
Form IV (Dihydrate)	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O·2H ₂ O	272.30	66.17	5.92	10.29	66.23	5.91	10.67
Form V (Deacetate)	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.26	76.26	5.12	11.86	76.17	5.28	11.55

Table 3 Elemental Analysis of Polymorphs of IMC

Sample	Calcd (%)			Found (%)		
	C	H	N	C	H	N
α form	63.78	4.51	3.91	63.74	4.52	3.80
β form ^{a)}	66.57	4.83	3.53	66.47	4.76	3.60
γ form	63.78	4.51	3.91	64.01	4.48	3.77
β' form ^{b)}	63.78	4.51	3.91	63.94	4.45	3.78

a) 1/2 mol benzene. b) β form heated at 120°C for 5 min.

Table 4 Elemental Analysis of Phenylbutazone Polymorphs

Sample	Calcd (%)			Found (%)		
	C	N	H	C	N	H
α Form	73.93	6.49	9.08	73.67	6.55	8.94
β Form	73.93	6.49	9.08	73.64	6.57	9.04
δ Form	73.93	6.49	9.08	73.89	6.55	9.06

Table 5 Environmental Conditions of Preservation for the Samples
Used to measure the Physicochemical Properties.

Cepharexin					recrystallization solvent
Phase I (Anhydride)	vacuum	130°	P ₂ O ₅	Ca 24hr.	water methanol water
Phase II (Dihydrate)		35°	R.H. 95%	2 weeks	
Phase III	vacuum	room temperature	P ₂ O ₅		
Phase IV (Monohydrate)					water
Phase IV' (Anhydride)		35°	P ₂ O ₅	2 weeks	acetonitrile
Phase V (Anhydride)	vacuum	40°			
NC	vacuum	room temperature	P ₂ O ₅	Ca 24hr.	

Table 6 Environmental Conditions of Preservation for the Samples
Used to measure the Physicochemical Properties.

Carbamazepine				recrystallization solvent
Form I (Anhydride) vacuum		P ₂ O ₅	3hr	ethanol
Form II (Anhydride) vacuum		P ₂ O ₅	3hr	chloroform
Form III (Anhydride) vacuum	115°	P ₂ O ₅	6hr	
Form IV (Dihydrate) vacuum		silica gel	3hr	50% ethanol
Form V (Monoacetate) vacuum		P ₂ O ₅	3hr	acetone
Form V (Deacetate)	22°	P ₂ O ₅	2 weeks	
(JPXI)	105°		2hr	
(USPXX)	105°		2hr	

Table 7 Environmental Conditions of Preservation for the Samples
Used to measure the Physicochemical Properties.

Indometacin					recrystallization solvent
α Form	vacuum	room temperature	P ₂ O ₅	24hr	ethanol
β Form($\frac{1}{2}$ C ₆ H ₆)	vacuum	room temperature	Silica gel	24hr	benzene
β Form($\rightarrow\alpha$ Form)		120°		5 min	ethylether
γ Form	vacuum	room temperature	Silica gel		
(JPXI)		105°		4hr	
(USPXX)	<5mmHg	100°		2hr	

Table 8 Enviromental Conditions of Preservation for the Samples
Used to measure the Physicochemical Properties.

Phenylbutazone				recrystalization solvent
α Form	vacuum	room temperature	P ₂ O ₅ 3hr	ethanol sol 4° 144hr
β Form	vacuum	room temperature	P ₂ O ₅ 3hr	cold water+15W/V%ethanol sol.
δ Form	vacuum	room temperature	P ₂ O ₅ 3hr	2-propanol sol.+water
(JPXI)	vacuum		silica gel 4hr	
(USPXX)	vacuum	80°	4hr	

Table 9 Enviromental Conditions of Preservation for the Samples
Used to measure the Physicochemical Properties.

Chloramphenicol palmitate			recrystalization solvent
Form A	air	dried	ethanol 35°
Form B	air	dried	ethanol room temperature
Form C	air	dried	70° methanol sol. -20° (rapidly cooled)

注意する必要がある。原末だけでなくこれらの含有の製剤についても同様である。

Table 10 に調製法を整理してみた。

2. 結晶多形、溶媒和物、非晶質固体の確認

結晶多形、溶媒和物、非晶質固体の確認という事であるからある程度これらの言葉の意味を明確にしておく必要がある(4),(5),(6),(7),(8),(9)。

結晶多形：「同じ化学物質、即ち化学構造は同じであるが、結晶構造の異なるもの」と定義が与えられている。 α 乳糖と β 乳糖は同じ化学物質かも知れないが、立体化学的には化学構造は違う。 α 乳糖、 β 乳糖の多形という事になる。

溶媒和物：「結晶が原薬分子と溶媒分子の二成分から構成されたもの」と定義されよう。二成分のいずれもが結晶格子の構成に関与する場合と一成分（原薬分子）のみ関与する場合である。前者は両成分の成分比率は一定であるが、後者はほぼ定比率の場合から温度、外圧、湿度などの環境条件によって溶媒成分がなくなっても結晶構造がほぼそのまま保たれる場合もある。Pseudopolymorph なる言葉が生れる。更に二成分が結晶格子の構

成に関与する場合は溶媒和物の多形が存在する場合もあって複雑である。

非晶質固体：「原子、分子の配列が規則性を欠く固体の状態」と定義される。過冷液体は対応する結晶に比べ高エネルギー状態にあるが、或る温度で微量である熱膨張率や比熱が急激な変化を示す過冷液体からガラス状態に転移する。この温度がガラス転移点である。ガラス転移点以下では分子運動が制限され、その配列は規則性を欠くが、過冷液体とは違った状態である程度安定となる。高分子化合物ではごく普通に形成されるが、低分子量の医薬品原薬に於いても融解物急冷、凍結乾燥、噴霧乾燥、粉碎等により得られる事がある。確認に当っては例えばX線的に非晶質であっても、溶解曲線に差があったりして分子の存在様式には差がある事が示唆される。

結晶多形、溶媒和物、非晶質固体の確認法としては、古くから行われてきた測定法による融点、分点解、脱溶媒温度の測定、そして元素分析、更に基本的に結晶状態の肉眼又はルーペによる観察、光学、偏光顕微鏡観察又は写真による晶癖の検討等は 今も尚重要な場合が多い。しかし前者には示差熱分析法 (DTA)、熱重量分析

Table 10 調製法・造粒法

対 象	方 法	
原 薬	再結晶法、熔融物結晶化法 凍結乾燥法、噴霧乾燥法 昇華法、脱溶媒法、粉碎法	結晶多形、溶媒和物 水和物 非晶質固体（結晶化度）
製 剤	押出法、破碎（湿式、乾式）法 転動法、流動層法、噴霧造粒法	散剤、顆粒剤、錠剤 丸剤、カプセル剤

(TD), 示差走査熱量測定 (DSC) 等の熱分析が, 後者には走査型電子顕微鏡写真の観察が加わって一層精密度を増してきた。また溶解度測定も古くから行われてきたが結晶状態の研究に於いて他の方法にくらべ時に顕著な違いがあらわれる場合もあって注目してよい。しかし何とんでも粉末X線回析法は広く利用され, 単結晶X線回析法や赤外吸収スペクトルの測定, 核磁気共鳴測定とあわせて結晶状態の微細構造の研究にはかかせない。**Table 11** に結晶状態の確認に用いられる測定法とそれによって得られる物性を整理してみた。

3. 数種の医薬品原薬の結晶多形, 溶媒和物, 非晶質固体の確認

3-A セファレキシン^{10),11),12)}

phase I と phase II を各相対湿度に2週間保存し, その吸湿, 脱湿過程と物性について検討した。CEX のこの2つの相の吸湿, 脱湿過程には履歴性の存在することが明らかになった。各 phase のX線回析パターンから phase I と phase II から脱湿し得た無水物, phase I の吸湿で得た1水和物と phase II の脱湿で得た1水和物, phase I の吸湿で得た2水和物と phase II はそれぞれ全く同一であることがわかった。この事は phase I と phase II の吸湿, 脱湿過程の推移を示す IR スペクトルからも示された。phase I と phase II を脱湿して得た無水物の IR スペクトルでは $1,690\text{cm}^{-1}$ のアミドのカルボニル基の吸収が $1,698\text{cm}^{-1}$ と $1,667\text{cm}^{-1}$ にわかれた吸収を示した。脱水温度と分解温度の吸湿, 脱湿過程における推移を示す DTA 曲線から phase I, II とともに分解点は約 190°C , でほぼ同一であった。また脱水点は1水和物で約 50°C , 2水和物は約 30°C と約 50°C の2つを示した。以上の事から CEX に phase I の存在を発見した。phase IV は R.H.20~62%で安定な1水和物があること確認された。

phase IV' は DTA 曲線と Kael-Fischer 水分定量法

からこのものは無水物であることが示された。また IR スペクトルから phase IV' は $3,500\text{cm}^{-1}$ の水酸基の吸収が認められず $1,690\text{cm}^{-1}$ のアミドのカルボニル基の吸収は1つのピークを示し, phase I のように $1,698, 1,667\text{cm}^{-1}$ の2つのピークを示さなかった。また phase IV' のX線回析パターンは phase IV や phase I と異なった。Chapman らはセファロリジンを脱水すると結晶格子の格子定数が減少し結晶格子が縮小することを単結晶回析を用い報告した。

以上の結果から phase IV は非常に安定な phase で, P_2O_5 存在下, 常温乾燥では phase IV の構造を残して無水物の phase IV' となるものと思われる。以上 CEX の結晶多形, 溶媒和物と共に非晶質固体の相転移を合せて **Fig. 1** に示した。

phase IV を蒸留水にとかし凍結乾燥した試料 (NC) は遠心ボールミルで4時間粉碎した試料 (GNC) は共にX線回析がハローパターンを示しX線的には非晶質固体である事が示されたが, 溶解曲線では濃度は GNC は phase IV の2.5倍となりその後低下はしたが約2倍の濃度がほぼ24時間維持され phase IV にはもどらなかった。NC は不安定ではあるが phase IV の4~6倍の濃度を7時間保持した。このことはX線的には両者共に非晶質固体であるが分子の存在様式が違うことが示唆された^{13),14),15)}。(Fig. 2 参照)

3-B カルバマゼピン¹⁶⁾

5種類の試料について粉末X線回析, IR スペクトルを測定した結果について記す。**Fig. 3** に各 Form のX線回析パターンを示す。Form I の特徴回析ピークは $2\theta=27.4^{\circ}$ である。Form II には強度の大きいピークが $5.1^{\circ}, 8.7^{\circ}, 13.3^{\circ}, 20.3^{\circ}$ と4つ程あるが, 5.1° 以外は他の Form と区別し難い, Form III は他と比較してピーク強度は小さいが, $9.5^{\circ}, 20.0^{\circ}$ が特徴的である。Form IV には強度の大きい回析ピークが4つあるが, 強

Table 11 結晶多形, 溶媒和物, 非晶質固体の確認法

測定法	物性
肉眼(ルーペ)観察, 顕微鏡写真(光学, 偏光, 走査電顕)	結晶癖, 粒子形状, 粒子径
融点測定(元素分析)	融点, 分解点, 脱溶媒温度
水分定量法(カールフィシャー法, 乾燥減量試験法)	水分含量
密度(比重)測定法	真密度, 粒子密度, 結晶化度
溶解度測定法(平衡濃度法, 溶解速度法)	溶解度, 熱力学的パラメータ
熱分析(DTA, TG, DSC 等)	
X線回析法(粉末, 単結晶)	結晶化度, 結晶構造
赤外吸収スペクトル測定法	
NMR 法	

等

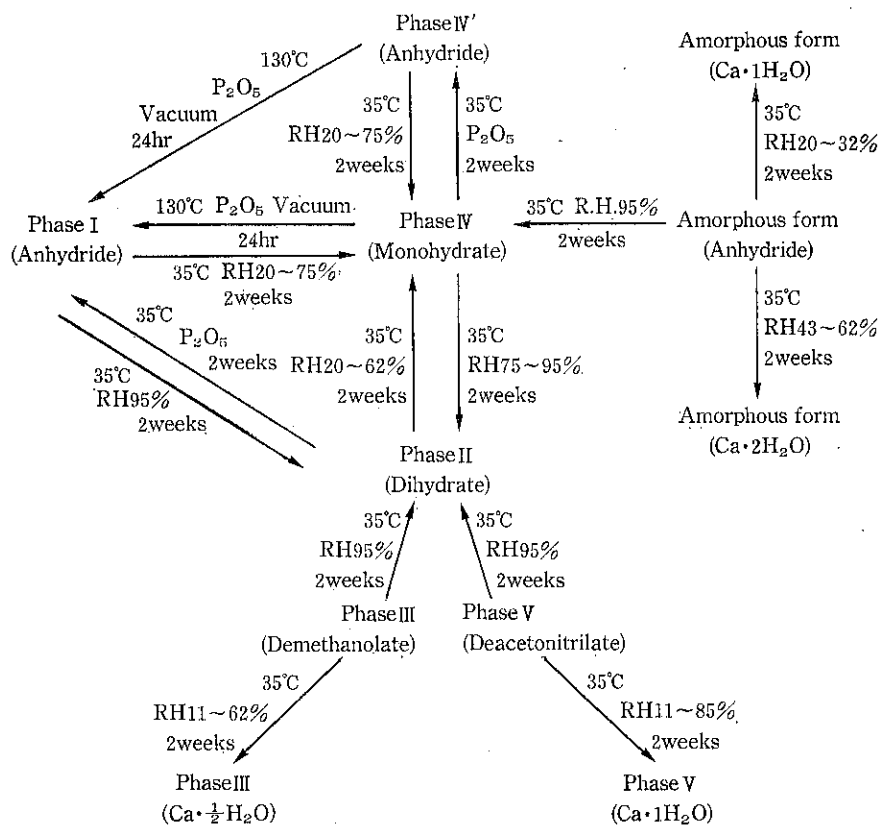


Fig. 1 Mutual Phase transformations in crystalline modifications of cephaexin.

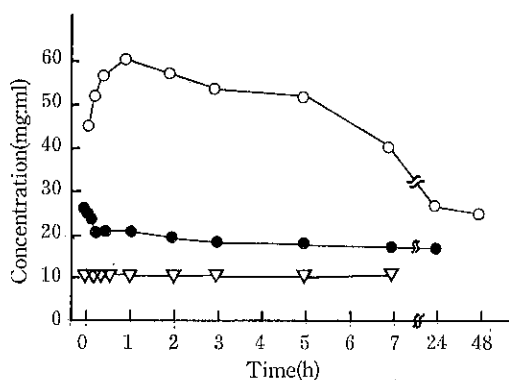


Fig. 2 ▽ intact phase IV : ● ground for 4h : ○ NC-2H₂O.

Concentration-Time Curves for Dissolution of Ground CEX in Distilled Water at 10°C

度は小さいが, $2\theta=6.1^\circ$ が水和物に特徴的なピークと思われる。Form V では 10.1° の回折ピークが特徴的であ

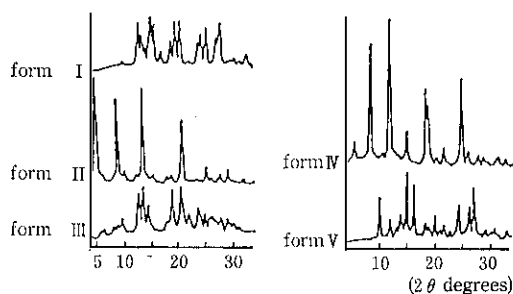


Fig. 3 X-Ray Powder Diffraction Patterns of Carbamazepine

る。

Fig. 4 に各 Form の IR スペクトルを示す。3,440 cm^{-1} , 3,260 cm^{-1} にアミドの N-H の吸収がみられ, 1,672-1,685 cm^{-1} は第1アミドのカルボニル基の伸縮振動の吸収帯(アミドI吸収帯), 1,602-1,605 cm^{-1} , 1,591 cm^{-1} は第1アミドのアミンの変角振動の吸収帯(アミドII吸収帯)がみられる。また Form IV では3,

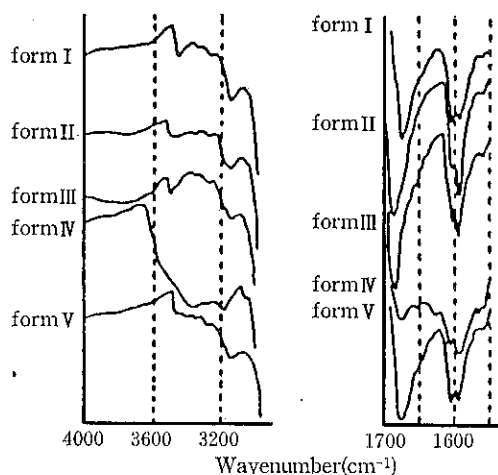


Fig. 4 Infrared Absorption Spectra Carbamazepine by Nujol Method

500cm⁻¹ 付近に水の水酸基の吸収帯がみられる。1,650 cm⁻¹ には 第Ⅲ アミドの吸収がわずかにみられる。1,680cm⁻¹ 付近のアミドのカルボニル基の吸収は Form I では 1,675cm⁻¹, Form II では 1,685cm⁻¹, Form III では 1,683cm⁻¹, Form IV では 1,673cm⁻¹, Form V では 1,672cm⁻¹ にシフトする。Form V の脱アセトンしたものは X 線回折パターンが Form I の回折パターンとほぼ一致し、 $2\theta=10.1^\circ$ のピークがほとんど消失する。またこのものの IR スペクトルはアミドⅠ吸収帯 1,675 cm⁻¹, アミドⅡ吸収帯 1,602cm⁻¹ で Form I の IR スペクトルに一致する。したがって Form V の脱アセトン物は Form I である事が確認された。また 1,602cm⁻¹ のアミンの吸収帯は Form IV のみ 1,605cm⁻¹ にシフトしていた。これもアセトンで結晶格子の構成に関与していないことを示唆する。Fig. 5 に CPZ が吸湿した場合の相転移を示す。

3-C クロラムフェニコールバルミテート^{(17),(18),(19)}

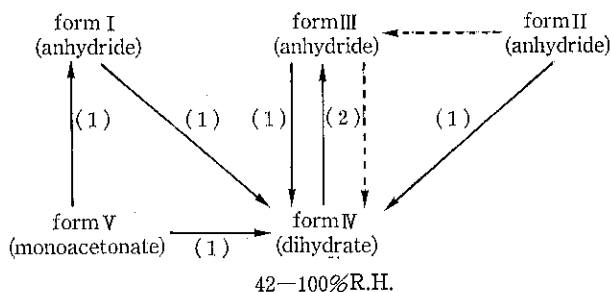


Fig. 5 Form Transition of Various Crystalline Forms of Carbamazepine by Absorbing Moisture.

(1) : 37°C, 100% R.H., 2 weeks; (2) : 37°C, 32% R.H., 2 weeks.

USP には準安定型 B, C に A の混入限度が規定されているので Form B, C の純度に特別の注意が払われた。

Fig. 6 Table 12 に CPP 結晶多形の X 線回折プロフィールと主回折ピーク角を示した。

Fig. 7 Table 13 に CPP 結晶多形の IR スペクトルと吸収ピークの波数を示した。

Fig. 8 Table 14 に CPP 結晶多形の DSC 曲線, 融点, 融解熱を示した。Form A, B の融解による発熱ピークは夫々 90.3°C と 86.7°C であった。Form C の Form B への転移による吸熱ピークは 64.5°C で融解による発熱ピークは 86.3°C であった。Form C の B への転移が 64.5°C なのは X 線回折によっても確認した。田村らも Form B がほぼ 100% 82°C で 1,600 分加熱すると Form A に転移するとしているところをみると CPP 結晶多形の加熱による転移は Form C → Form B → Form A の順となる。

3-D インドメタシン^{(20),(21)}

従来の方で調製した IMC 結晶多形等の DTA 曲線を示せば Fig. 9 の如くである。この DTA 曲線で山本らの方法で得られた α Form 晶は約 150°C との結約 160°C の二つの吸熱ピークを示した。Galdecki らはこの α Form の DTA 曲線の約 150°C のピークは α Form から γ Form への転移の吸熱であると報告している。われわれの実験結果では、この二つのピークは再結晶の際の放置時間により変動することから、放置時間中での α Form から γ Form への転移が推察された (Fig. 10 参照) 純粋な α Form を得るためには結晶析出後なるべく早く結晶を母液から分離する必要があった。また山本らの方法に従いベンゼンから再結晶して得られた β Form は 120°C, 5 分加熱する事により脱ベンゼンし、純粋な α Form となる事がわかった。

Fig. 11 に α , β , γ Form の純粋体の X 線回折プロフィールを示した。 α Form の X 線回折ピークは $2\theta=$

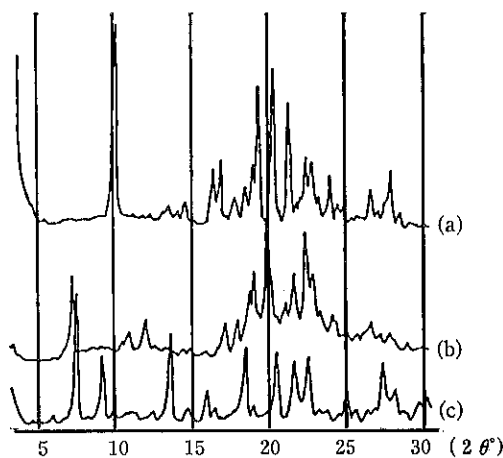


Fig. 6 X-Ray Diffraction Profiles of Polymorphs of CPP

(a) form A. (b) form B. (c) form C.

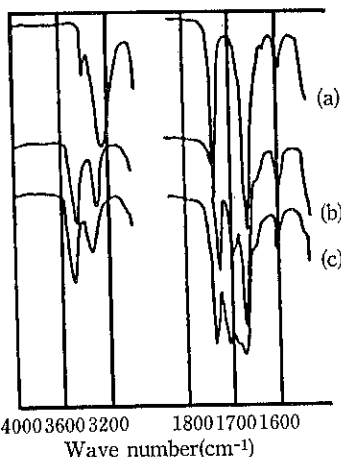


Fig. 7 IR Spectra of Polymorphs of CPP

(a) form A. (b) form B. (c) form C.

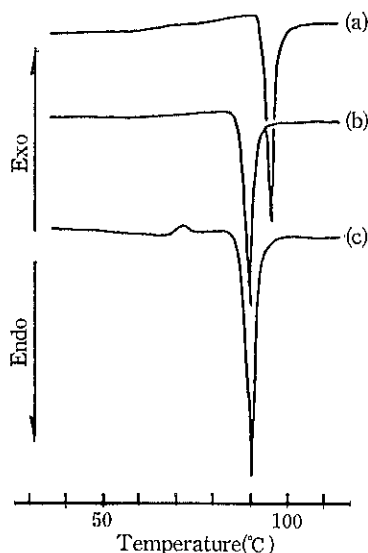


Fig. 8 DSC Curves of Polymorphs of CPP

(a) form A. (b) form B. (c) form C.

Table 12 Main X-Ray Diffraction Peak Angles of Polymorphs of CPP

Form A		Form B		Form C	
20°	I/I ₀	20°	I/I ₀	20°	I/I ₀
10.2	1.00	7.2	0.71	7.5	1.00
16.4	0.37	11.0	0.33	9.2	0.61
16.9	0.41	12.0	0.40	13.6	0.74
19.4	0.73	19.0	0.70	18.5	0.65
20.3	0.81	19.8	1.00	20.5	0.62
21.4	0.68	22.4	0.95	21.6	0.61
22.5	0.42	22.8	0.69	22.5	0.61

I₀; the intensity of the highest diffraction peak.

Table 13 IR Spectral Bands of Polymorphs CPP

	Form A (cm ⁻¹)	Form B (cm ⁻¹)	Form C (cm ⁻¹)
Amido NH stretch ¹⁾	3410	3325	3340
OH stretch ¹⁾	3270	3490	3500
Ester C=O stretch ²⁾	1737	1727	1746
Amido C=O stretch ³⁾	1668	1700	1707, 1687 sh
	1628 sh	1675	1675
NO ₂ asymmetric stretch	1603	1605	1603
	1594	1596	

sh; shoulder peak.

Table 14 Thermal Parameters of Polymorphs of CPP

Sample	Heat of fusion (kcal/mol)	Melting point(°C)	Transition point(°C)	Heat of transition (kcal/mol)
Form A	15.70±0.52 ^{a)}	90.3	—	—
Form B	11.08±0.21 ^{a)}	86.7	—	—
Form C	10.87±0.23 ^{a)}	86.3	64.5 ^{b)}	0.40±0.11 ^{a)}

a) Standard deviation(n=3). b) Transition from C to B.

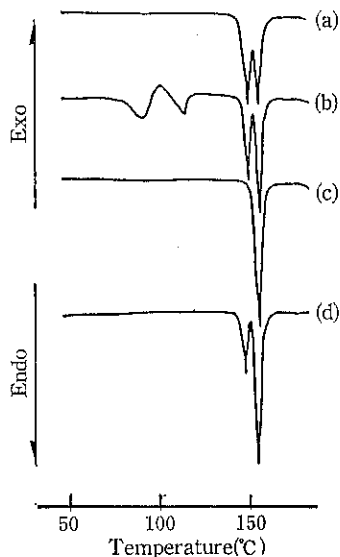


Fig. 9 DTA Curves of Polymorphs of IMC Obtained by Previously Reported Methods (a) α form. (b) β form. (c) γ form. (d) α form. a) Method of Yamamoto. b) Method of Yokoyama *et al.*

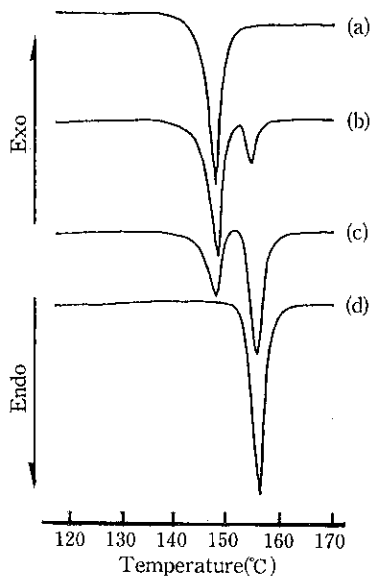


Fig. 10 Change of DSC Curves of the α Form of IMC on Storage in Ethanol at 45°C (a) the pure α form. (b) after 3h. (c) 9h. (d) 18h.

7.0°, 8.5°, 11.5°, 12.0°, 14.0° 近辺に出現した。 β Form は $2\theta=3.9^\circ, 10.5^\circ, 15.9^\circ$, γ Form は $2\theta=10.2^\circ, 11.7^\circ, 12.7^\circ, 17.0^\circ$ にそれぞれ特徴的のピークを示した。ここにみられるように各結晶多形の回折ピークがかなり重なっているために他の結晶が混在した場合はX

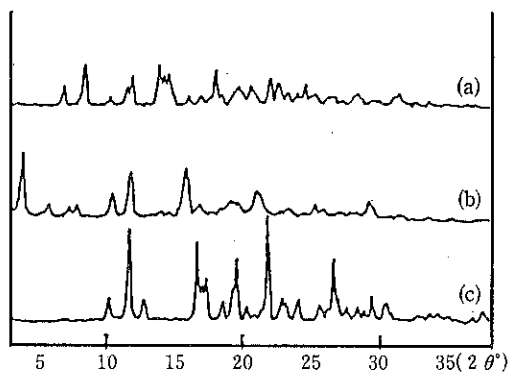


Fig. 11 X-Ray Diffraction Profiles for the Pure Polymorphs of IMC (a) the pure α form. (b) the pure β form. (c) the pure γ form.

線回折による判別は困難と思われる。

Fig. 12 に α, β, γ Form の純粋体の IR スペクトル

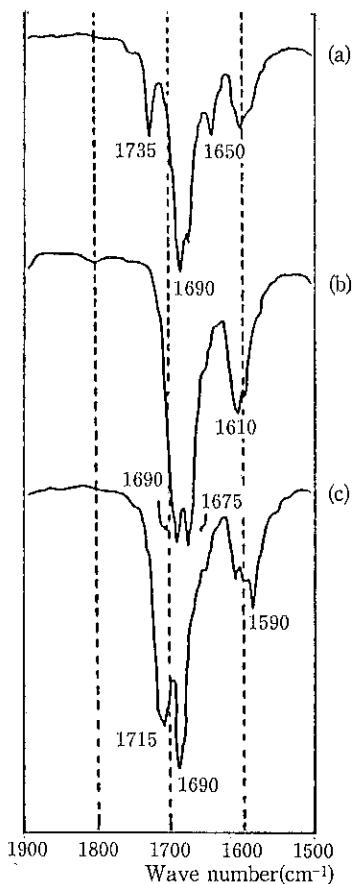


Fig. 12 IR Spectra for the Pure Polymorphs of IMC (a) the pure α form. (b) the pure β form. (c) the pure γ form.

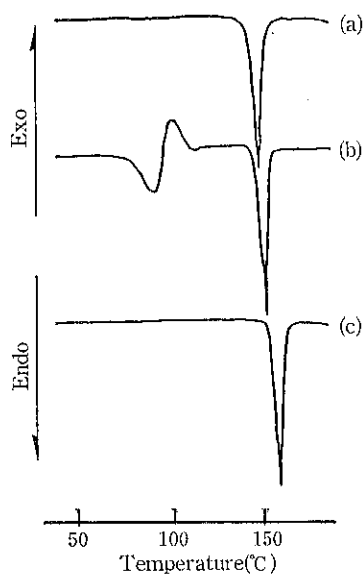


Fig. 13 DTA Curves for the Pure Polymorphs of IMC

(a) the pure α form. (b) the pure β form.
(c) the pure γ form.

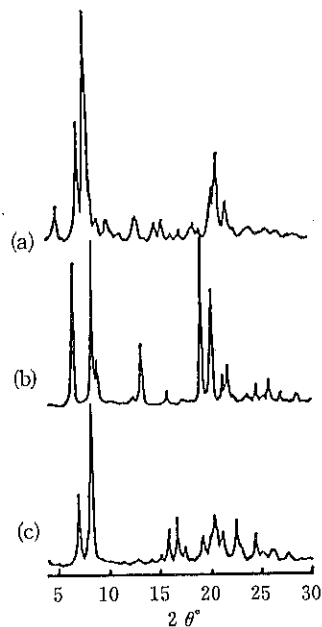


Fig. 14 Powder X-Ray Diffraction Patterns of Phenylbutazone Polymorphs

(a) δ form. (b) α form. (c) β form.

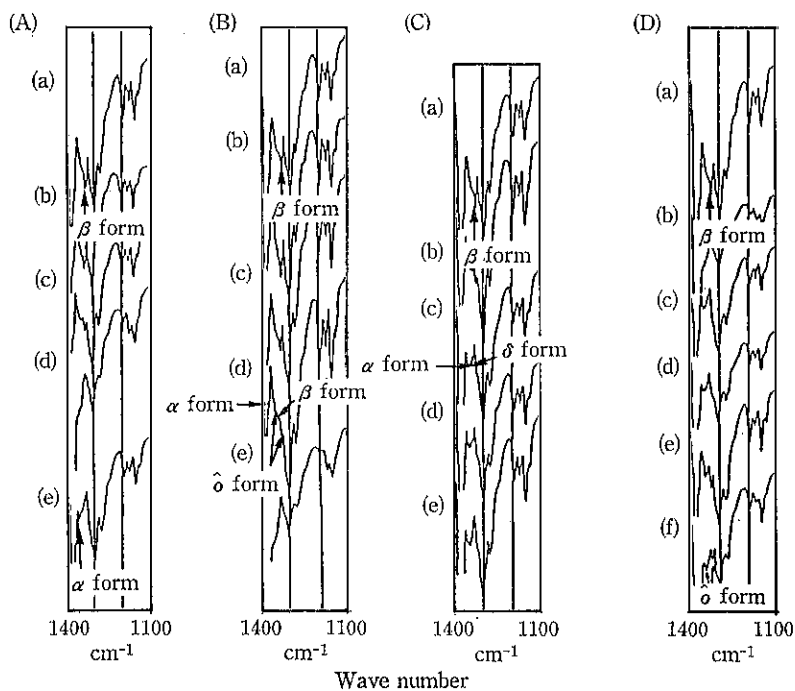


Fig. 15 Changes with Time in the IR Spectrum of the β Form in Ethanol Solution at Various Temperatures

(A) 4°C: (a) 0h. (b) 24h. (c) 48h. (d) 72h. (e) 120h. (B) 15°C: (a) 0h. (b) 6h. (c) 9h. (d) 30h. (e) 96h. (C) 25°C: (a) 0h. (b) 3h. (c) 24h. (d) 72h. (e) 120h. (D) 35°C: (a) 0h. (b) 3h. (c) 24h. (d) 48h. (e) 120h. (f) 144h.

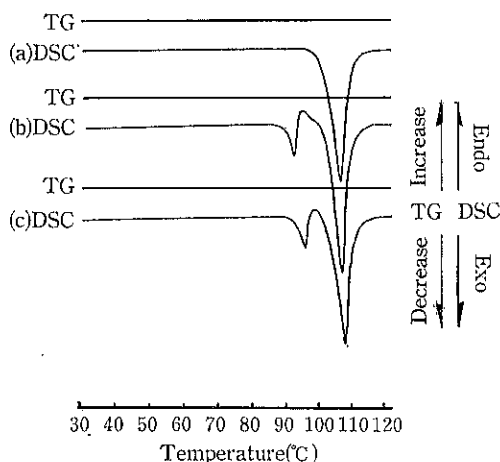


Fig. 16 DSC-TG Curves of Phenylbutazone Polymorphs
(a) δ form. (b) α form. (c) β form.

を示した。 α Form は $1,735\text{cm}^{-1}$, $1,690\text{cm}^{-1}$, $1,650\text{cm}^{-1}$ に特徴的な吸収ピークを示した。 β Form は $1,690\text{cm}^{-1}$, $1,675\text{cm}^{-1}$, $1,610\text{cm}^{-1}$ に、また γ Form は $1,715\text{cm}^{-1}$, $1,690\text{cm}^{-1}$, $1,590\text{cm}^{-1}$ に特徴的な吸収ピークを示した。

Fig. 13 に α , β , γ Form の純粋体の DTA 曲線を示す。 α Form は 148°C に融解に基く単一の吸熱ピーク

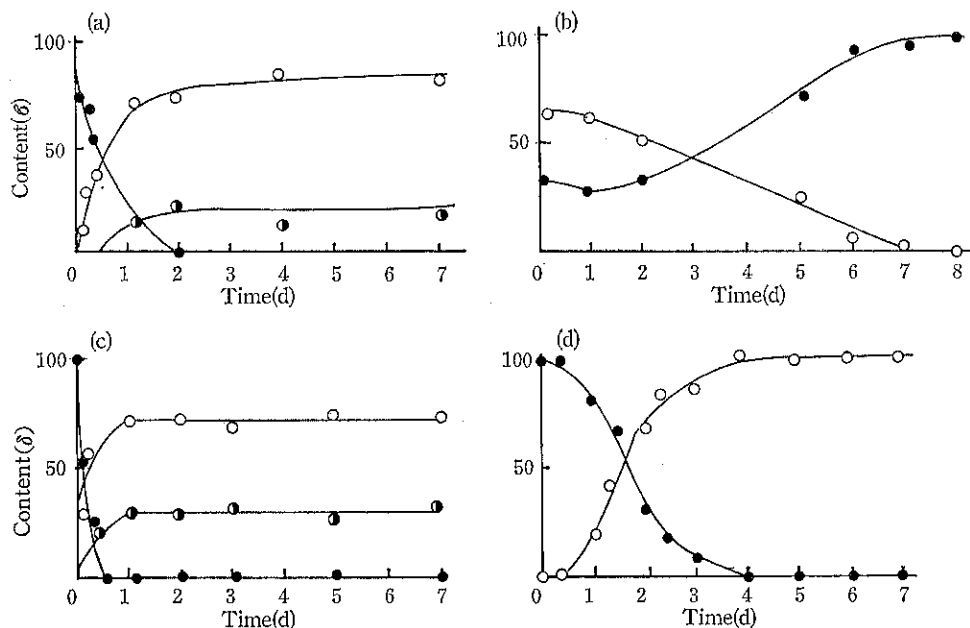


Fig. 17 Transformation of the β Form of Phenylbutazone in Ethanol Solution at Each Temperature
(a) 15°C . (b) 25°C . (c) 35°C . (d) 4°C . $\circ$ α form: $\bullet$ β form: $\bullet$ δ form.

クを示した。 β Form は $80\sim 120^\circ\text{C}$ においてベンゼンの脱離による吸熱ピークを示し、 148°C で融解し α Form となることを示した。ベンゼンの脱離により β Form が α Form にかわる事は X 線回折法によっても追跡、確認された。調製法の項に示す如く $1/2$ ベンゼンと物は可成り安定であるがベンゼン脱離により得られる α Form は結晶癖が α Form のそれと同じであった。

3-E フェニルブタゾン^{22),23)}

Fig. 14 に 3 種の結晶多形の粉末 X 線回折プロフィールを示した。X 線回折パターンは文献値とよく一致した。 α Form は $2\theta = 6.73^\circ$, 8.62° , 9.01° , 13.3° , δ Form は $2\theta = 5.14^\circ$, 7.30° , 8.03° , 20.9° , β Form は $2\theta = 7.12^\circ$, 8.44° に特徴的なピークを示した。

Fig. 15 に IR スペクトルのプロフィールを示す。IR スペクトルは、 690cm^{-1} , 753cm^{-1} に 1-置換ベンゼン環の δ_{CH} (面外) の吸収、 $1,293\text{cm}^{-1}$ にベンゼン環と N の $\nu_{\text{C-N}}$ の吸収、 $1,590\text{cm}^{-1}$ にベンゼン環の $\nu_{\text{C=C}}$ の吸収、 $1,708\text{cm}^{-1}$, $1,745\text{cm}^{-1}$ に $\nu_{\text{C=O}}$ (ラクタム) の吸収がみられた。以前の文献には、IR スペクトルの詳細な知見が得られておらず、今後の検討の必要があるが、各結晶多形で大きな差はみられず、僅かに $1,300\text{cm}^{-1}$ から $1,400\text{cm}^{-1}$ までに特徴的な吸収がみい出せたため、以後これらの吸収帯を確認に用いた。即ち α Form の $1,310\text{cm}^{-1}$, $1,355\text{cm}^{-1}$, β Form の $1,325\text{cm}^{-1}$, δ Form

の $1,320\text{cm}^{-1}$, $1,350\text{cm}^{-1}$ の吸収帯である。

Fig. 16 に各結晶多形の DSC, TG 曲線を示した。昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で, α , β Form は, 各 91°C , 93°C に融解転移にもとづく吸熱ピーク, 続いて結晶化の発熱ピーク, そして 101°C に融解吸熱ピークが観察された。また δ 形は 101°C に単一の融解吸熱ピークのみを示し文献値とよく一致した。TG では重量変化はみられず, 溶媒和物の存在及び熱分解は認められなかった。しかし β Form から α Form をエタノール溶媒で常温放置で再結晶し得る為には特別の注意が必要である。我々はこの2つの多形の混合物から各成分を定量する事に成功し放置時間との関係を検討してみた。純粋な α Form を得るには長い日時がかかる事が **Fig. 17** から知る事ができる。

おわりに

我々が最近医薬品原末の物性研究に使用した5種類に限って記述した。CPP 以外は現在日本薬局方に収載され繁用されている。CPP は日本薬局方からは削除されたが, 米国その他の国の薬局方には収載されていて重要な医薬品である。

この研究に於いて, それぞれの結晶多形を区別し得るような赤外吸収スペクトルの詳細な検討や, 準安定形の結晶構造の検討等, いまだいくつかの問題を残して決定的に追求されたとはいえない。しかし今後この問題を扱うにあたって, 再結晶条件, 物性測定試料の保存条件, 乾燥剤の使用法, 融点測定法, 元素分析, 溶解度測定法, 顕微鏡観察等古くから行われていた研究手段が意外に重要な役割を演ずる事に気づいた事が最大の収穫であった。従って物性研究に当っては, ただ最新の機器を使用しただけの断片的詳細な情報を得る事に終始する事なく, 物性研究の方法論をふまえて出発する必要がある。

引用文献

- 1) 松田芳久, 辰見英津子, 粉体工学会誌, **21**, 704 (1984)
- 2) 仲井由宜, 粉体工学会誌, **25**, 388 (1988)
- 3) 松田芳久, 川口祥代, 粉体工学会誌, **20**, 763 (1983)
- 4) 関口慶二, 医薬品開発基礎講座, **16**, 製剤設計法 (2), (1971年), 地人書館。
- 5) 金庭延慶, 化学の領域, **15**, 252, 345, 427 (1961)
- 6) 関 集三, 化学と工業, **23**, 498 (1970)
- 7) 桐山良一, 化学と工業, **33**, 582 (1980)
- 8) 仲町秀雄, 化学と工業, **33**, 605 (1980)
- 9) 杉本 功, 高橋嘉輝, 粉体工学会誌, **22**, 85 (1985)
- 10) 大塚 誠, 金庭延慶, 薬誌, **102**, 359 (1982)
- 11) 金庭延慶, 大塚誠 粉砕, **27**, 26 (1983)
- 12) 金庭延慶, 大塚 誠, 製剤と機械, 昭和59年, 65号 (1), 66号 (2), 69号 (3), 70号 (4), 71号 (5), 昭和60年, 72号 (6), 73号 (7), 74号 (8)
- 13) Makoto Otsuka, Nobuyoshi Kaneniwa, Chem. Pharm. Bull., **31**, 230 (1983)
- 14) Makoto Otsuka, Nobuyoshi Kaneniwa, Chem. Pharm. Bull., **31**, 1021 (1983)
- 15) Nobuyoshi Kaneniwa, Makoto Otsuka, Chem. Pharm. Bull., **32**, 4551 (1984)
- 16) 金庭延慶, 山口哲夫, 涉 信敏, 大塚 誠, 薬誌 **104**, 184 (1984)
- 17) Nobuyoshi Kaneniwa, Makoto Otsuka, Chem. Pharm. Bull., **33**, 1660 (1985)
- 18) 大塚 誠, 金庭延慶, 粉体工学会誌, **23**, 63 (1986)
- 19) Makoto Otsuka, Nobuyoshi Kaneniwa, J. Pharm. Sci., **75**, 506 (1986)
- 20) Nobuyoshi Kaneniwa, Makoto Otsuka, Tetsuo Hayashi, **33**, 3447 (1985)
- 21) Makoto Otsuka, Takahiro Matsumoto, Nobuyoshi Kaneniwa, **34**, 1784 (1986)
- 22) Nobuyoshi Kaneniwa, Junichi Ichikawa, Takahiro Matsumoto, Chem. Pharm. Bull., **36**, 1063 (1988)
- 23) Takahiro Matsumoto, Junichi Ichikawa, Nobuyoshi Kaneniwa, Chem. Pharm. Bull., **36**, 1074 (1988)

空気輸送の効率

森川 敬信* 杉田 尚弘*
Yoshinobu Morikawa Naohiro Sugita

1. ま え が き

固体粒子群を対象とした輸送装置のうち、空気輸送装置は他の機械的輸送装置に比べて、所要動力が大きいことは衆知のとおりである。ここでは今までに得られている測定結果を基にして、所要動力の大きいこの輸送装置を、効率の面から考察して以下にまとめた。

2. 効率の定義

2.1 鉛 直 管

質量流量 G_K の固体粒子群を、鉛直に距離 l だけ輸送するのに必要な動力は

$$N_{th} = g G_K l \quad (1)$$

である。これだけの仕事をさせるために、体積流量 V_L の気流を供給し、気流に全圧力損失 Δp が生ずれば、その動力は

$$N = \Delta p \cdot V_L = \Delta p F v \quad (2)$$

で与えられる。ただし F : 管の断面積、 v : 気流の平均速度。したがって効率は

$$\eta = \frac{N_{th}}{N} = \frac{g G_K l}{\Delta p \cdot V_L} \quad (3)$$

で与えられる。上式はまた

$$\eta = \mu g \frac{\rho_L l}{\Delta p} \quad (4)$$

あるいは

$$\eta = \frac{g G_K}{F} \frac{1}{v (\Delta p / l)} \quad (5)$$

の形に表わすこともできる。 μ : 混合比、 ρ_L : 気体の密度。定速部分を対象とすれば、 Δp の表わし方の一つに

$$\Delta p = \Delta p_L + \lambda_K \frac{l}{d} \frac{\rho_K F v}{2} c^2 \quad (6)$$

があり¹⁾、これを式(3)に用いれば、

$$\eta = \frac{g \frac{G_K}{F}}{\lambda_L \frac{\rho_L}{2} \frac{v^3}{d} + \lambda_K \frac{G_K}{F} \frac{v}{d} \frac{c}{2}} \quad (7)$$

となる。 Δp_L : 気流単相流の圧力損失、 λ_K : 固体粒子による付加圧力損失係数、 ρ_K : 粒子群の平均分散密度、 c : 固体粒子の平均速度、 d : 管の内径。これによれば、 d = 一定 (F = 一定) のとき

G_K が大きいほど、

v が小さいほど、

$\Delta p / l$ が小さいほど

η の値が大きくなることがわかる。しかし $(\Delta p / l)_{min}$ に対応する気流速度 v_c 。あるいは閉塞直前における最小気流速度 v_c は、 G_K とともに大きくなるので、式(3)または式(7)によって、 η には最適値が存在し、 G_K がある値以上に大きくなれば、 η がかえって小さくなることが考えられる²⁾。

2.2 水 平 管

式(3)の l として、固体粒子の管路への供給位置からサイクロン分離器までの距離を用いれば、水平管の場合にも、式(3)をエネルギーの利用効率として用いることができる²⁾。すなわち仕事の消費の尺度として、無次元の効率係数 ε を

$$\varepsilon = \frac{\Delta p \cdot V_L}{g G_K l} \quad (8)$$

で表わせば³⁾、 ε は輸送距離と輸送した粒子群の重量あたりの仕事消費量と考えることができる。式(3)と式(8)によれば、形の上では

$$\varepsilon = \frac{1}{\eta} \quad (9)$$

の関係がある²⁾。

3. 効率の値と特性

3.1 鉛 直 管

鉛直管の場合の効率の一例は、Table 1 に示すとおり

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

Table 1 鉛直管における効率の例

番号	固体粒子	管 径 d mm	輸送距離 l m	粒子輸送量 G_K kg/h	空 気 密 度 ρ_L kg/m ³	空 気 量 V_L Nm ³ /h	混合比 μ	効 率 η
1	粉 炭 $d_K < 10\text{mm}$	192	300	44000	2.19	3400	10.1	0.4
2	球形 コークス $d_K = 6 \sim 10\text{mm}$	650	72	79000	0.58	16800	3.64	0.258
3	球形 コークス $d_K = 4.8\text{mm}$	81	11.5	2265	1.23	282	6.23	0.195
4	小麦(あらびき)	41	3.59	288	1.20	31	7.2	0.47
5	粉末 コークス	4	0.53	3.5	1.17	1.11	4.1	0.01
6	小 麦	113	20	8000	1.23	900	6.9	0.212

Table 2 粒子の物性値および管径 (鉛直管)

		ルピナス	とうもろ こし	小 麦	ポリスチレンペレット			ガラス球
					I	II	III	
粒子の平均直径	d_K mm	6.11	7.6	3.6	1.0	1.66	2.7	1.21
粒子の密度	ρ_K kg/m ³	1363	1399	1422	1070	1070	1070	2990
粒子の浮遊速度	w_f m/s	11.3	10.7	7.8	3.5	4.8	6.3	7.8
最大混合比		22.8	17.9	24.6	23.05	24.1	27.3	18.65
管の内径	d mm	50			100	200		

である³⁾。固体粒子の特性と管径を広範囲に変化させた **Table 2** による実験結果⁴⁾ を用いて、式(3)または式(7)によって、定速区間における効率を求めると、いずれも **Fig. 1** のような傾向を示す。いずれの管径においても、固体粒子の輸送量が多いほど、同一の気流速度 v における η の値は大きくなる。また管の単位長さあたりの全圧力損失の最小値 $(\Delta p/l)_{\min}$ に近い気流速度に向かっ

て、 η の値は大きくなる。**Fig. 2** は固体粒子の密度が大きい場合で、**Fig. 1** の場合に比べ、 η の値は一般的に小さい。

3.2 水 平 管

式(8)による水平管の効率係数 ϵ の一例は **Table 3** のようになる³⁾。固体粒子の特性と管径を広範囲に変化さ

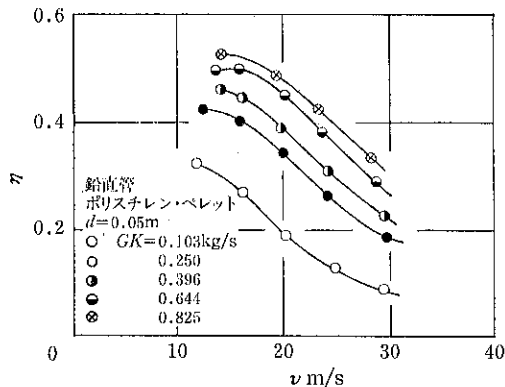


Fig. 1 鉛直管における効率の一例

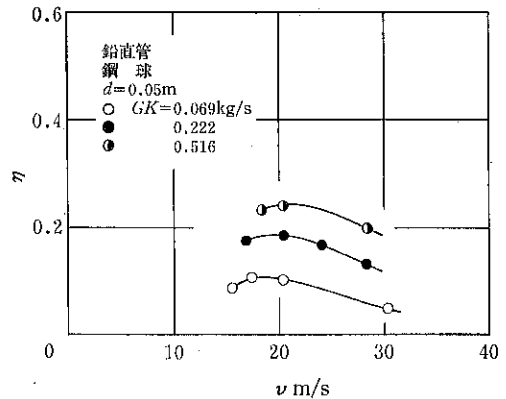


Fig. 2 鉛直管における効率の一例

Table 3 水平管における効率の例

番 号	固 体 粒 子	管 径 d mm	管の長さ l m	粒子輸送量 G_K kg/h	空気流量 V_L Nm ³ /h	混 合 比 μ	効率係数 ε
1	小 麦	95	110	7050	375	14.5	1.48
2	大 麦	113	33.6	7700	840	7.15	1.95
3	Waschberge*	150	114	162000	4340	28.8	2.0
4	Waschberge*	150	111	140000	3573	30.5	1.1
5	Waschberge*	200	625	113000	11358	8.3	1.89
6	フライアッシュ	100	570	6850	360	14.7	0.69
7	砂	100	570	6400	945	5.25	2.12
8	硫化鉱滓	120	960	4500	1000	3.5	2.8
9	プラスチック粉末	100	350	620	290	1.77	0.86
10	プラスチック粉末	150	90	36000	1220	22.7	2.5

* 浮遊速度 15m/s, 鉱物分を含んでいない岩石

Table 4 粒子の物性値および管径（水平管）

	ポリスチレンペレット			みやこぐさ の 種 子	なたね	小 麦	からすの えんどう	ルピナス	そばまめ
	I	II	III						
粒子の平均直径 d_K mm	1.02	1.27	2.7	1.14	1.92	4.0	3.44	6.1	8.1
粒子の密度 ρ_K kg/m ³	1 070	1 070	1 070	1 420	1 140	1380	1 390	1 340	1 390
浮 遊 速 度 w_f m/s	3.75	4.95	6.5	5.05	6.2	8.4	9.7	11.5	13.6
最大 混 合 比	11.64	12.9	18.95	10.0	12.25	12.0	11.45	15.9	14.6
管 の 内 径 d mm				50	100	200	400		

せた Table 4 による実験結果⁹⁾から、各管径について、 $G_K = \text{const}$ のもとに、気流平均速度 v を変化させた場合の η を知ることができる。

(1) $d = \text{const}$ の場合

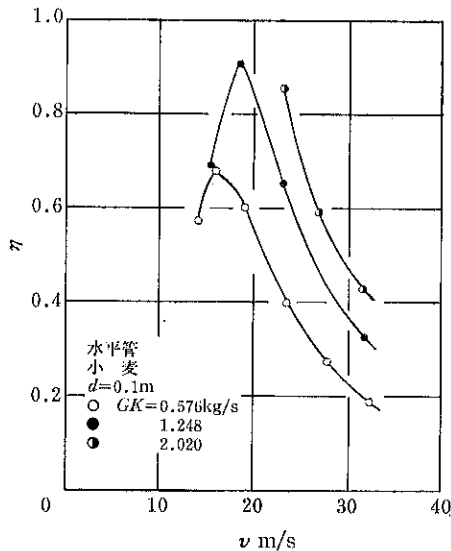


Fig. 3 水平管における効率の一例

Fig. 3 のように鉛直管の場合の **Fig. 1** ないし **Fig. 2** と同じ傾向の特性が得られる。ただし、この場合には η に極値があらわれ、そのときの v は **Fig. 4** のあらわし

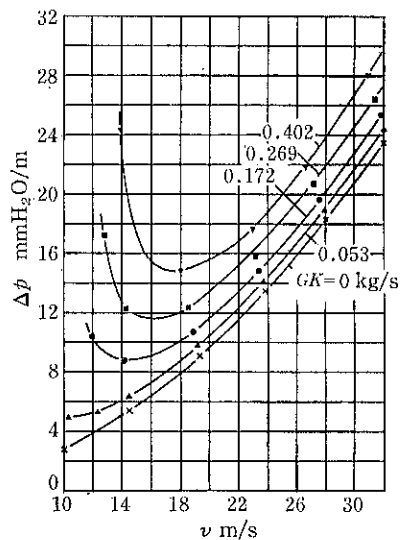


Fig. 4 固体粒子の輸送量を変化させた場合の
気流平均速度と圧力降下との関係

方における $(\Delta p/l)_{min}$ に対応する気流速度にきわめて近い。ただし、 Δp は全圧力損失である。ただ一つの管径 $d=61\text{mm}$ と、ただ一つの粒子小麦を用いた実験から、Fig. 5 が得られていて²⁾、 G_K の増加とともに、同

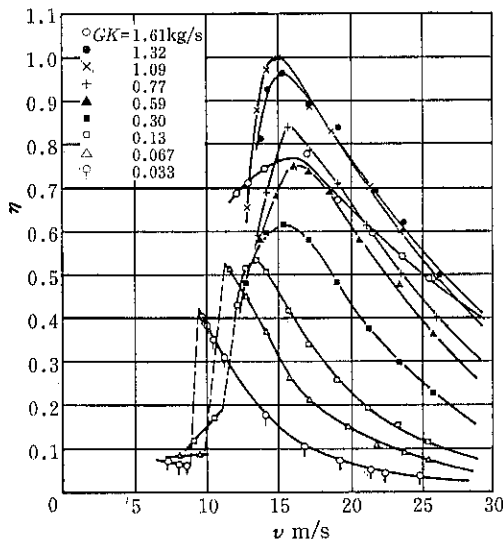


Fig. 5 水平管における効率と気流平均速度および粒子輸送量との関係、 $d=\text{const}$ の場合

じ気流速度に対する η の値は増加するが、もっとも大きい輸送量 $G_K=1.61\text{kg/s}$ においては、 η はかえって小さくなっている。すなわち η に対する G_K の値には最適値があり、 G_K がその値より大きくなれば、 η はかえって小さくなるという結果が得られている。

(2) $v=\text{const}$ の場合

$d=61\text{mm}$ の管と小麦を用いた実験から²⁾、Fig. 6 が得られている²⁾。図によれば、同一の G_K に対して、 v が小さいほど η は大きく、かつそれぞれの速度に対して、 η を最大にする G_K が存在する。Table 3 による実験値からは、このような特性は見られない。

(3) $v=\text{const}$, $G_K=\text{const}$ の場合

Table 3 による実験結果⁵⁾から、同一の G_K 、同一の気流速度 v のもとにおいて、Table 5 のように、もっとも小さい管径 $d=5\text{cm}$ の場合に、 η が最大になることが

Table 5 管径と効率の関係

$G_K=0.6\text{ kg/s}$ の場合		
$d\text{ mm}$	$v\text{ m/s}$	η
0.05	35	0.29
0.1	35	0.185
0.2	35	0.115
0.4	35	0.070

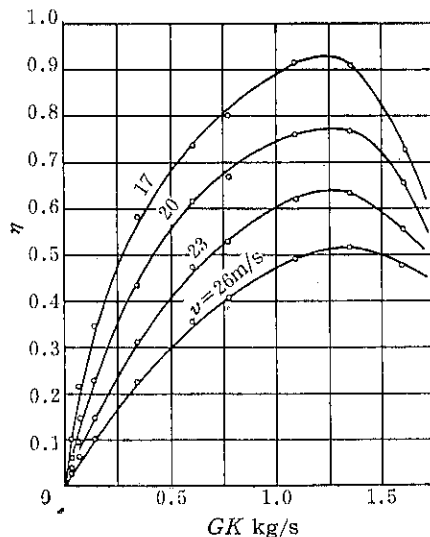


Fig. 6 水平管における種々の気流速度のもとでの、粒子輸送量による効率の変化、 $d=\text{const}$ の場合

わかる。

3.3 傾斜管

$d_K=1.27\text{mm}$ の球形、 $d_K=3.43\text{mm}$ の扁平円柱状のポリエチレン・ペレットと $d=40\text{mm}$ のアクリル管を用いた、水平面に対する傾斜角 30° 、 45° および 60° のもとでの実験値⁶⁾ から η を求めると、Fig. 3 と同じ傾向が得られる。

4. あとがき

空気輸送装置の設計にあたって、送風機あるいは圧縮機の効率が仮定されるか、あるいは与えられることが多い。送風機や圧縮機の効率は、機種や使用条件によって異なるけれども、一般的にはたとえば70%というような値が用いられる。水車、ポンプあるいは内燃機関などの効率についても、同様に慣用的な値が示される。

このような意味で、ここに掲げた空気輸送装置の効率から、ふつうに使用される状態に対する効率の概略値ないし呼称値ともいふべきものを把握することができる。

いわゆる高濃度輸送については、効率をまとめて論ずるだけの資料が多くないので、ここでは従来からの形式による空気輸送装置に限定してまとめた。

引用文献

- 1) 森川, Segler, G., Hutt, W.: 化学工学, 42 (1978), 279

- 2) Welschhof, G. : VDI-Forsch.-Heft 492 (1962)
3) Barth, W. : Chem.-Ing.-Tech., 32 (1960), 164
4) Flatow, J. : VDI-Forsch.-Heft 555 (1973)

- 5) Siegel, W. : VDI-Forsch.-Heft 538 (1970)
6) 森川, 辻, 深尾, 森安, 辻野 : 機械学会論文集, 45
(1979), 1632

特許一言メモ No. 95

——特許の電子出願——

特許庁は、1990年10月ごろから特許の電子出願方式を採用する。特許庁のペーパーレス計画の一環で、従来の紙による出願のほか、フロッピーディスク (FD) やオンライン回線を利用するものである。

新規な出願方式には「電子出願標準仕様」がすでに公開されている。FDの文書格納形式はJIS規格の日本語文書交換用水準10と水準40、オンライン通信規約は国際

規格のOSI (開放型システム相互接続) で通信回線はDDX-P (パケット交換網) とISDN (サービス総合デジタル網) が採用される。

すでに、これらの方式に準拠したハードウェアも一部メーカから発表されている。(特許情報 NEWS より)

(特許室)

特許一言メモ No. 96

——世界一有名な商標——

米国ランダー・アソシエーツ社によると世界中で消費者に最もよく知られた商標名は

1位「コカ・コーラ」、2位「IBM」、3位「ソニー」以下「ボルシェ」「マクドナルド」「ディズニー」「ホンダ」「トヨタ」「セイコー」「BMW」と続き、また、22位「キャノン」、24位「ヤマハ」、25位「ニッサン」が入っている。

一方、日本国内では1位「高島屋」、2位「コカ・コ

ーラ」、3位「ナショナル」、4位「ソニー」となり、以下「トヨタ」「NTT」「日本航空」「全日空」「服部セイコー」「資生堂」「カルピス」「雪印」などが続いている。また、上位100商標の中に10の欧州ブランドが含まれているが、「シャネル」「グッチ」などの高級ブランドか、「ボルシェ」「BMW」などの自動車メーカであった。(S63. 11. 12日経より)

(特許室)

デルフト滞在記

森 康維*
Yasushige Mori

生まれて初めての海外生活を1年間過せる機会を、オランダ国デルフト工科大学の Scarlett 教授から与えられた。海外生活の不安と、日本とは違った環境に住む期待を持って、1987年子供の日に、連休を海外で過した人達でござった返す大阪伊丹空港からヨーロッパへと出発した。オランダでは日本の生活とまったく異なる点が数多くあったものの、多くの人々の好意と援助のお蔭で、家族共々本当に充実した楽しい生活を送ることができた。家族同伴の海外生活は、住居、病気等单身よりも対外的交渉が増すものの、少なくとも一日のうち数時間は気心の知れた家族と日本語を話せるという最大の利点があり、私の場合もどれだけ精神的に安定した生活を送れたか知れ得ない。

定時帰宅、長期休暇等のヨーロッパの人々の労働状態をみて、国の活力低下を嘆けが、彼らの最大の価値感である人間らしい、自分に合った生活の追求という信条には、ずいぶんと感心もし、勉強にもなった。私達家族の第2の故郷となったデルフトでの生活と彼らの考え方の一端の紹介したい。

デルフト市

ランドスタッドと呼ばれる人口集中地区に属し、オランダの政治都市ハーグと貿易・工業都市ロッテルダムを結ぶ線上にある人口10万人足らずの町がデルフトである。この町で有名なのは、日本や中国の陶磁器の影響を強く受けたデルフトブルー陶器や、オランダ建国の父とされるウィリアム公以来の現王室オレンジ家の墓所となっている新教会である。デルフトはロッテルダムと共に16~17世紀、東インド商会の貿易港として盛えた。市当局や住民の努力のお蔭で、運河に囲まれた旧市街は美しい。ハーグのマウリッツ美術館に行けば、今とほとんど



デルフト旧市街。新教会と広場。
右の建物は旧市庁舎。



旧市街の花市。一かかえもあるバラの花束が3ギルダー（約200円）で買える。

* 京都大学工学部化学工学科
(〒606 京都市左京区吉田本町)
Tel (075) 753-5576

変わらない、17世紀の画家フェルメールの「デルフトの風景」を見つけることができる。春から秋にかけては、運河沿いに花市や骨董市が立ち、多くの人で賑う。

旧市街の東南に同面積かそれより広い大学や研究所のある地区が広がる。南西には旧市街の2〜3倍の新市街がある。この地区は日本におとらず、14階建の高層アパートも林立している。しかし市当局の都市計画で造られた街のため、建物の間はゆったりとして緑が多い。私達の借りた家もこの新市街の一角にある長屋であった。到着第1日目、居間の窓から庭を見て木々の緑と空しか見えなかった時の感動は今も記憶に新しい。もっとも二度目の借家は4階建のアパートで、日本の公団住宅の雰囲気にかかった。建設中の市街地の緑地部はさらに少ない。しかし市街地の外は一面の牧場の緑が広がり、風の強い日は市内まで牛のにおいのする田園都市である。



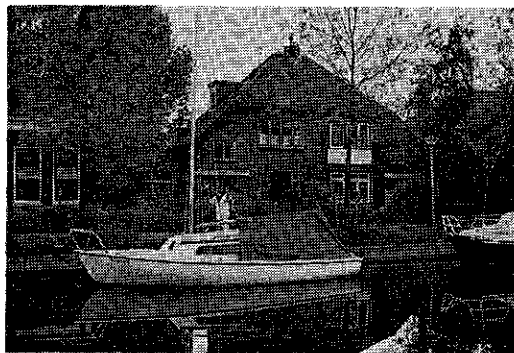
デルフト旧市街。新教会と17世紀の建物

デルフト工科大学

オランダにおける化学工学、留学事情や大学については、Smith 教授（化学工学、49巻33ページ、1985年）や東京大学山本講師（化学工学、50巻499ページ、1986年）がくわしく紹介されている。デルフト工科大学はオランダの工科大学としては最も古く、規模も最大である。全国組織の国立応用科学研究所（TNO）の主要研究所を始め、同研究所と大学の応用物理学部との共同の研究所（TPD）、水理技術研究所や小型の研究用原子炉まで大学地区に存在する。大学の図書館は旧市街の中にあり、工学関係の図書はよく揃っている。市民にも本を貸出している所は、ヨーロッパらしく大学が市民に開かれ

ていると感じた。最近デルフト工科大学では、オランダ最古で日本語学科のあるライデン大学、政治学部のハーグおよび商学部のロッテルダム大学と合同し、総合大学に組織換えしようとする動きがあると聞く。

学生と付き合った数少ない経験からではあるが、学生の専門的な知識量は日本の学生と大差ないが、精神的にはずっと成熟していると感じた。政治や経済などの他分野に関する知識也多そうである。少なくとも関心を持ち続けている。このため、会話をしていても話題が豊富で楽しい。最も日本の学生と違うのは自立心であろう。一つには小さい頃からの教育によるのだろう。小学生にもなると、親は子供の人格を認め、子供の話を聞くとともに、子供の意志で自らの道を選択するように指導する。さらに人前で自分の意見を発表する機会を与える。その結果、子供が博物館や名所旧跡等での係員の説明に対して堂々と質問をする。係員もきちんと答える。実に良い雰囲気である。



デルフト市。町はずれの住宅地。余裕のある人は一戸建の家に住み、ボートを持つ。

オランダでの大学進学率は10%台と日本の $\frac{1}{4}$ 〜 $\frac{1}{2}$ であるため、学生のエリート意識は強固で、指導的立場となることを自覚し、よく勉強をする。特に学部卒業後博士課程に進んだ学生は、企業からの奨学金で生活している。数カ月に一度は企業に研究進捗状況を報告しなければならない。また彼らは研究の実質的な実践者と期待されている。このような環境では学生は研究に対して活発にならざるを得ないし、教授と対当な立場で議論をする。日本の大学の助手なみの仕事をする彼らを見て、もう少し日本の大学生に学生としての自覚を望むのは、私一人でないと思う。

言葉

オランダ語は低地ドイツ語から派生した言葉で、高地ドイツ語から成立したドイツ語と英語の中間的言語である。駅のことは station と英語通りに綴るが、スタジオ

ンとドイツ語式に発音する。「日」を意味する dag は英語の day とドイツ語の tag のちょうど中間である。ついでに日常のあいさつにはこの単語から派生した daag (ダーハ) を用いる。「今日は」というよりむしろ「やあ」といったニュアンスに近く、いつでもどこでも使う。

日本の旅行パンフレットにも、ヨーロッパでは英国の次に英語の通じる国と記載されている。どんな小さな町のスーパーでも英語で用が足せるし、老人にも英語が通じる。もっとも北部や東部に行くと地理的環境に依るのかドイツ語の方が良く通じる。観光立国をと能えるだけに、地方の観光協会の係員でも、英独仏語はペラペラで瞬時に切り換えて話せる。当然パンフレットも数カ国語用意してある。有名観光地では、日本語、イタリア語、スペイン語が仲間入りする。

この国の語学教育は日本と同じで、中学生になって始めて外国語教育が公式に始まる。第2、第3外国語も同時に選択できるそうだが、多くの学生は第1外国語だけ、それも英語を取る。これも時代の流れと、第3外国語まで必修だった年配の人が嘆げている。ヨーロッパ共同体が、今世紀末の合同後の技術系公用語として英語を選択したことから、この傾向はますます強まると予想される。

オランダでは通常のテレビアンテナで自国の2局はもちろんドイツ、ベルギーの各2局のテレビ番組が受信できる。ケーブル・テレビジョンの契約を結べば、英国の通常のテレビ放送はもちろん衛星放送も受信できる。オランダの放送局では、外国制作番組は原則として吹き替えせず、スーパーを流す。つまりテレビは格好の語学レッスンとなる。この環境のせい、子供達は英語に関しては正式な授業を受ける前から日常会話程度は理解できる。教育程度の高い家庭の子供なら中学1～2年生で会話ができる。教育程度の異なる4種類の中学校のうち、最も程度の高い大学進学教育を受けた生徒しか大学に進学できない。それ故デルフト工科大学の学生なら、程度の差はあれ英語、ドイツ語を使いこなせる。

何故語学能力が高いのかと聞くと、オランダ人はオランダは小国で貿易で生活する必要があるからだと言って言う。たしかに西ドイツでチーズや花をトレーラーに積んで行商に來たオランダ人に会う。当然彼らはドイツ語を流暢に話す。しかし逆にドイツ人がオランダに観光に來てオランダ語は話すか。答は否である。その理由はオランダ語とドイツ語の勢力の差なのだろうか。最もらしい理由であるが、ドイツ人の英会話能力はオランダ人のそれに及ばない。英語を話せないのはフランス人だけではない。満足できる理由を見い出せないが、国民性、教

育も含めた政府の方針が国民の語学水準を高めているのではなかろうかと考えた。

オランダには多くの他国籍の人々が生活している。私の子供の通学していた学校の子供の国籍は15カ国を超えていた。ヨーロッパの中では多国籍国家に属する。パス



小学校の校庭で、私の子供とその友達。

や列車に乗るとたいてい黒人やアジア人と会う。これはインドネシアや南米のスリナムを植民地としたなごりである。他に中国人も多い。そんな訳で私もインドネシア人や中国人に間違えられて、よくオランダ語で話しかけられた。少なくとも私はそう思ったが、どうももう一つの理由がある様だ。この国の様に多国籍の人が居ると、オランダ語が世界の主要語でないことから、意思疎通可能な言語が明らかでない。そこで公用語のオランダ語で話しかける。通じなければ他の言葉でという順序だ。時には英語の通じない人に出会う。何かを伝えようと身振



外国人研究者の家族の世話をしてくれる、ボランティアグループ (Internaitonal Neighbourhood Group) でのお別れパーティー。

り手振りで、一所懸命になってオランダ語で話してくれる。その内なんとなく相手の言わんとする事がわかるのは不思議だ。日本人だとうはいかない。諦めて理解できる人を捜すのが関の山だ。さすが世界を相手に貿易をした民族と関心することがある。日本人の場合、外国語を完璧に話そうという見栄があり、能力程の会話もできない。外国語会話は外国人との意志疎通の手段であるという実に基本的な考え方を肌で感じる事ができたことは、海外特に多種類の言語が共存しているヨーロッパで生活したことの一歩の収穫であった。

日常生活

一口で言えば本当に暮し易い。食料品の価格は日本の半分から3分の1であろう。車や電化製品などの工業製品は日本並か高いくらいである。しかし手先の器用さを要求される事に関しては日本の方が断然良い。衣類の悪さは本当に驚く。ミシン糸がはずれたり切れたりしているのはざらで、裏地が破れていたも商品として並べてある。文句を言うと、自分で修理すれば良いと言う。良い衣料を買う時はオランダ人でさえ、イギリスや西ドイツ製を求める。当然商品の包装はべたである。贈物用の包装紙やリボンは日本よりずっと素晴らしいのに、出来上りはお粗末である。これで納得しているのは互いが不器用な事を知っているためだろう。

もう一つの驚きは、サービスの悪さである。つまりサービス産業が発達していない。それとも日本が過剰なのか。最たるのが電話のかかりにくさである。番号案内にダイヤルすると、只今大変混雑していますので後程おかけ下さいと案内される。他の公共機関や旅行会社なども同様である。すぐ通じるのは、営業時間外の案内メッセージだけである。この理由はすぐにわかった。電話に対応できる人数が少ないことと、電話に対する考え方が少し違うことにある。窓口で対応している客の方に優先権があるから、話が一段落しない限り決して電話を取らない。電話をかけている方は、相手が居ないのか、他の人と対応中かの区別がつかないから、長い間呼び出し続ける。そして一度通じると、実に色々な事を聞く。この様にして電話はいつも話し中なのである。

一度の電話で話が終らない場合、必ず相手の名前を聞く必要がある。次の電話で同じ相手が出なければ、話を初めからやり直さねばならないことが多い。同僚間の連絡が日本より悪いからである。相手が長期休暇を取ろうものなら悲劇である。私は担当じゃないから、彼(女)が帰ってから電話してくれと言われる。オランダ人の長期休暇は1~2ヵ月であるから、急ぎの用の場合はなんとしてでも代理の担当者をさがす努力が必要となる。こ

んな場合は電話でなく直接窓口へ行く方が速く解決する。しかしその窓口でも長時間待つ覚悟がいる。

窓口の少なさにも驚く。銀行、郵便局、切符売場では、パン屋、チーズ屋、スーパーのレジまで長蛇の列である。日本、特に関西人とは違って順序よく待つし、順番が来ると教えてくれる点には感心するが、後続の人が待っていても係員は無駄話をしたり、コーヒーを飲んだりして悠々と仕事をする点にはあきれる。ただ窓口の人でもかなりの権限を持っているので、その場で手続が終了する場合も多い。この点は見習うべき点と思う。

デルフトが地方都市であり、勤務先が大学というためか、人々の服装は割と地味で、ジャンパー着て自転車通勤という姿が一般的であった。日本の感覚では考えにくい、ネクタイをしてジーパン姿という学生もあり、服装に関しては気楽であった。これはオランダ人の質素で合理性を重んずる国民性による様で、隣の西ドイツ、ベルギーの人々の服装とはかなり異っていた。大学の朝は早く、事務官や技官などは7時半から8時には来て仕事をしていた。教官は9時頃であるのは日本と同じだが、学生もその頃には現われ、10時半のコーヒータイムまでには、一仕事をすませる。昼食は予想より簡単質素で、仕事をしながら持参したサンドイッチをほうばり、リンゴをかじって終りという人が多い。後は3時のお茶の時間以外は休まずに働く。日本の大学では、夏休みなど多くの職員が休暇を取る期間では、出勤している人も何となくだらけて仕事の能率が落ちるようだが、オランダではそのような光景には出会わなかった。年中だれかが休暇を取っているから、その事に影響されなくなったのだろうか。ともあれ1日8時間労働であるから朝7時半に来た人は3時半で帰れる。公式には10時と3時のお茶の時間は認められていないので、昼食の時間を考え4時前後に帰る。彼らはそれから余暇を楽しむのである。夏時間を採用していることもあり、春になると夕方の7時8時まで明るい。夏などは11時近くまで明るい。車で遠出したり、スポーツをする事も可能だ。私も子供を寝かせた後、夜の9時頃サイクリングしたこともあった。一方教官の方とは言う、建物の扉が閉じる6時まで仕事をし、鞆に書類をつめて帰宅する。若いスタッフなどは徹夜をする。このあたりは日本と同じだ。

オランダの国民性なのか、子供好きな人が多い。買い物に行った店でお菓子やおもちゃをもらったり、通りがかりの人が相手になってくれる。老人、大人は言うにおよばず、大学生まで子供を上手に遊ばせる。バスの運転手は親の回数券にスタンプを押した後、2歳になった息子を喜ばせようとして彼の持つ使用済み回数券に、ウィंकしながらスタンプを押してくれる。バスや電車が混

んでくると、小さな子供を膝に乗せてくれる。しかし少し大きくなって小学生になると、老人に席をゆずる。ゆずらないと要求される。混雑してくると老人が立っていることもあるが、大抵は言われなくても子供、若者が席を立つ。このあたりのけじめは、日本よりしっかりしている。

始めから仮とわかっている一年余りの生活では、オランダ人の生活の表面的なことしか見えていないと思いつつも、わずらわしさの少ない気持ちの良い生活が送れる国と感じた。一つには、良い意味での個人主義が基礎にあり、他人に迷惑をかけない限り、異なる生活様式に寛容なことによるのだろう。相手方の行動様式が異なることを前提に交渉をするので、相手の主張を聞き、自らの主張も充分に述べる。その上で妥協できる点は譲り、交渉をまとめる。自らがどれだけ欲しているかで主張の強さが変わる訳である。まさに「求めよ。さらば与えられ

ん。」である。馴れば日本の探りあいよりずっと交渉が楽である。つまり交渉が成立した時は両者がその結果に満足した事を意味する。なまじっかな事では妥協しない。それ故自分の立場や主張を明確に持っていないと非常に疲れる。

オランダ生活の良い所を書いてきたようだが、日本の方がずっと良いと感じる面もたくさんある。落書き、歩道の上の犬のふん、地下道や小路の小便臭、都市の治安の悪さ等々である。ともあれ良い思い出を多く持ち帰れたのは、オランダで出会った人達の善意のお蔭である。特にホソカフヨーロッパの藤井一家にはお世話になった。またオランダで過せる機会を作って下さった井伊谷先生、山本先生、伊ヶ崎氏を始め、デルフト工科大学のスタッフにはこの紙面を借りてお礼申し上げる次第である。

特許一言メモ

No. 97

——特許情報の光ディスク販売さる——

日本特許情報機構（JAPIO）は昭和63年6月より、ユーザーの指定する区分（インデックス項目—たとえば公報種別、期間、国際特許分類、発明者、出願番号順など）で抽出し、ユーザーの光ディスクに入力、販売するもの。

提供情報は公開特許公報と公開実用新案公報が昭和46年以降発行分、公告特許公報と公告実用新案公報が昭和35年以降発行分。これには光ディスクファイリング装置が要るが、対応機種は日立、東芝、松下、リコーの4社の製品。光ディスクの入力サイズはA4、B5で、1万

6千～3万5千ページ、イメージ線密度と機種によって異なる。

価格はインデックス編集料金が5万件ごとに1万5千円。光ディスク作成料として16～26円。JAPIOはすでに特許情報をCD-ROMで販売しているが、今回の光ディスクはユーザーの希望に即したオーダーメイドの製品といえ、特許管理のOA化に役立つ。

（S63. 6.7 日刊工業ほか）

（特許室）

空気輸送の数値シミュレーション

Numerical simulation of pneumatic conveying

辻 裕*

Yutaka Tsuji

1. ま え が き

管内固気二相流の最も広く知られた応用は空気輸送技術 (Fig. 1) であろう。この技術に関する報告の数は膨大であり、いろいろな角度から研究されてきた。ほとんどは輸送装置の設計に必要な資料を提供するものである。筆者は、空気輸送の分野においても管の内部の流れを数値シミュレーションにより予測して、設計を行なう時が来ることを期待している者の一人である。管の内部の流れの数値シミュレーションがある程度可能な場合は、今の所、限られているが、最近とかく種々の分野で

話題としてとりあげられる数値シミュレーションを空気輸送に応用すればどのようなものになるのか、その一つの例として筆者らが取り組んできた方法をここで紹介する。

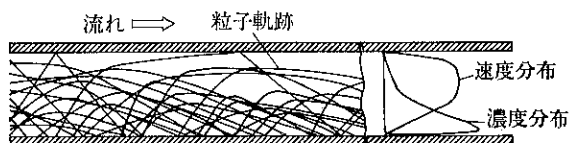


Fig. 1 固体粒子の管内空気輸送

Table 1 固気二相流の計算法の分類

(1) 経験理論	— 係数化 — 係数化+運動方程式
(2) オイラー型 (連続体理論)	— 流体モデル — 二流体モデル
ラグランジュ法	
(3) (粒子追跡型理論)	— 粒子の流体への影響を無視 (One-way method) — 粒子の流体への影響を考慮 (Two-way method)
(4) 統計力学的理論	— ボルツマン方程式

固気二相流の計算法を分類すると Table 1 のようになる。現在、輸送装置の設計に用いられている方法は(1)の経験理論のみである。この方法の扱いは1次元であるので、管内部の流動状態の詳細は分からないが、十分なデータ量に支えられておれば、通常の設計では困らない程度に確立されている。(2)の方法はオイラーの運動方

程式またはナビス・ストークスの運動方程式に基づく流体力学的手法を粒子分散系に拡張されてできあがったもので、2次元または3次元的な情報を提供する分だけ、(1)に比べ進歩している。微粒子が均一に分散し流れ場の代表的な寸法に比べ十分小さな体積要素の中に十分多くの粒子が含まれると仮定できる場合、固相 (粒子相) を連続体と見なす(2)の方法が適用できるが、一般に空気輸送の対象となる粒子は微小とは限らないため、(2)の方法は空気輸送の場合、適当ではない。我々が用いている方

* 大阪大学工学部産業機械工学科
(〒565 吹田市山田丘2-1)
Tel. (06) 877-5111, 内線 5127,
Fax. (06) 876-4975

法は(3)のラグランジュ法である。これは簡単にいえば、個々の粒子の運動を「質量×加速度＝外力」式の運動方程式に基づいて時間的に追跡し、多くの粒子の結果を平均化することにより速度や濃度など必要な量を得る方法なのである。粗大粒子だけでなく微粒子に対してもラグランジュ法は有効で、微粒子の乱流拡散現象²⁾に対してもこのモデルはよく用いられる。

2. ラグランジュ法での注意

ラグランジュ法では、個々の粒子の運動が基礎となるので、粒子の運動の記述は非常に重要である。これについては拙著(3)や混相流シンポジウムの講演集¹⁾に詳しく述べたので、ここでは説明を省く。ただし以下のことだけは述べておきたい。混相流中の粒子の運動を計算する際、流体抵抗と重力だけが考慮されることが多いが、管内流のように壁によって拘束される場合には、そのような単純な扱い方だけではいろいろな矛盾が生じる。たとえば粒子が壁面との衝突で失うエネルギーの計算は圧力損失を知るために正確になされなければならない。この衝突において粒子の回転が重要なファクターであり、実際、粒子は衝突によって高速回転を行う。その結果、回転揚力が無視できない大きさとなり、明らかに粒子の軌跡に影響を与える。さらにこの回転に対する粘性減衰を考慮しなければ、回転数に歯止めが効かなくなり、非現実的な結果に至る。

固体壁を持つ流れ場での粒子運動に対しラグランジュ法に基づく数値シミュレーションを試みる場合、避けて通れない問題として粒子と壁面の衝突がある。粒子同士の衝突や粒子と壁面との衝突のたびに運動方程式における粒子速度の初期値がリセットされるので、衝突の問題はきわめて重要である。管内二相流中の個々の粒子は壁面との衝突の都度、運動エネルギーを失い、衝突直後から流体により加速される。したがって平均的に見れば一定に達している粒子速度も個別に見れば絶えず加速と減速を繰り返している。流体抵抗による加速の反作用として圧力損失が生じるので、衝突によるエネルギー損失と巨視的な圧力損失は1対1に対応する。したがって衝突の問題においていい加減な扱いを許すと、その結果は実用に供されない。

3. One-way か Two-way か

粒子濃度が比較的低く、粒子の存在が流体の運動をあまり変えない場合には、流体運動は乱れ場を含め、既知とし、その中を移動する粒子にだけ注目すればよい。このような方法は、粒子と流体の相互作用が一方的という意味で One-way method と呼ばれる。流体は圧力エネ

ルギーを除き、粒子による影響を受けないと仮定してしまえば、粒子に働く抵抗や横力などの流体力を考慮した運動方程式の積分はルンゲ・クッタ法などで容易に行なうことができる。

Two-way method は粒子による流体の速度分布や乱れの変化を考慮するものである。Two-way method の具体的な方法については後で述べる。One-way method かまたは Two-way method を用いるべきかは、計算の目的によって変わる。気相の管断面内の速度分布を問題にするなら Two-way method に依らなければならないが、圧力損失や粒子の断面平均速度のような巨視的な量だけを知りたい場合、固相が分散状態を維持する限り粒子濃度が少々高くても、One-way method で十分である。これは次のことによっても納得できる。

通常、空気輸送の研究分野では圧力損失のデータを整理する際、全圧力損失 Δp から、気相の圧力損失分 Δp_g を差し引いた付加圧力損失 Δp_s が求められる。

$$\Delta p_s = \Delta p - \Delta p_g \quad (1)$$

気相の圧力損失 Δp_g には粒子の影響を無視し、Blasius の公式などを用いて推算される。このようにして求めた付加圧力損失 Δp_s を粒子流量に対してプロットすると、Fig. 2 のように比例関係が認められる。このような比例関係は低濃度の場合と高濃度の場合の間に気相の圧力損失について大きな変化がないことを意味する。仮に変化があったとしても、高濃度では気相の圧力損失の寄与は相対的に少なくなるので、その変化を無視しても影響は小さい。

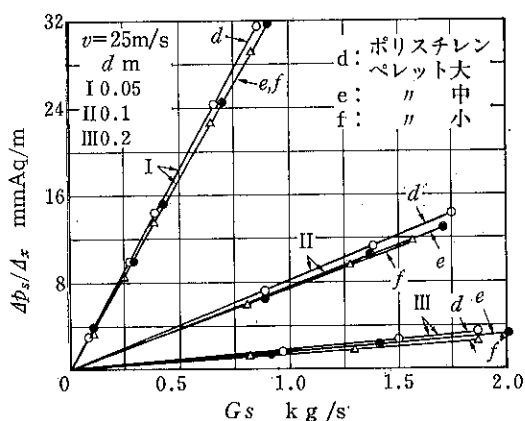


Fig. 2 付加圧力損失と粒子流量の関係

4. サスペンションとサルテーション

「混相流＝サスペンション」としばしば見なされるが、管内固気二相流ではサルテーション (Saltation) と呼ばれる現象がサスペンション (Suspension) と並んで重要である。英和辞典を引けばすぐわかるように、サスペンションは「浮遊 (する)」, サルテーションは「跳躍 (する)」の意味の言葉である。タバコの煙のように空中に粒子が漂う現象はサスペンションの典型的な例であり、一般に粒子が小さい場合に見られる。粒子が大きくなると重力により沈降し、粒子は浮遊状態を維持することができない。それでも結構大きな粒子が気流によって運ばれる。たとえば風が「適当に」強い日に砂浜に素足で立つと、顔には砂粒が当たることはなくても、風で運ばれた砂が足元に当たり痛みを感じた経験があるであろう。これは地面近くで砂が跳躍と短い飛行を繰り返しているためであり、このような現象がサルテーションなのである。

Bagnold⁵⁾ は風洞内に砂浜を模擬した層を作り、サルテーションを行う砂の運動を観察し、砂が Fig. 3 のような運動をするのを見いだした。すなわち、砂の多くは地面から垂直に近い角度で飛び上がり、風によって運ばれる。しかし砂粒はそれほど軽くないのですぐに落下する。このように垂直に飛び上がる理由としては、地面に砂があるため落下した砂が他の砂粒をはじきだしたり、または自らがでこぼこの面に衝突するため垂直成分を持って跳ねる。

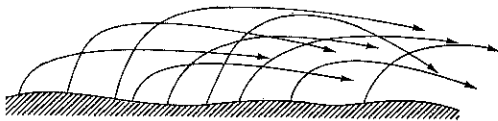
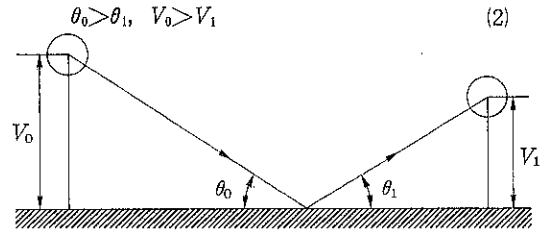


Fig. 3 サルテーション

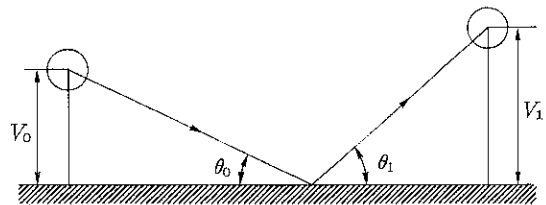
Bagnold の研究は今から半世紀以上も前のものであるが、今日でもその結果は興味深い。というのは、管内流のように固体壁を持つ流れ場において比較的大きい粒子が水平方向に運ばれるとき、多かれ少なかれ粒子はサルテーションを行っているからである。すなわち滑らかな平面の上でも粒子の反発には必ず不規則性が伴う。力学の本をひもとくと反発現象に関しては球形物体の例が挙げられており、まず損失のない弾性反発が説明される。もう少し進んだ話として反発係数と動摩擦係数がパラメータとして登場する反発現象が取り上げられる。

Fig. 4 a のように球が平板に衝突する場合、反射角 θ_1

は必ず入射角 θ_0 よりも小さく、反射後の垂直速度成分 V_1 は元の垂直速度成分 V_0 よりも小さくなる。すなわち、



a 正常反発



b 異常反発

Fig. 4 粒子と壁面の反発

このような反発をここでは正常反発と呼ぶことにする。水平管内の固気二相流で粒子が上式に従って反発を繰り返すと全ての粒子は垂直方向の運動量を失い、飛び上がることができない。実際にはかなり球形に近い粒子でも反発と浮遊状態を定常的に繰り返す。これは式(2)と逆の

$$\theta_0 < \theta_1, V_0 < V_1 \quad (3)$$

となる反発がかなりの確率で起こるためであり、このような反発を異常反発 (Fig. 4 b) または不規則反発と呼ぶ。

水平管内で粒子が下壁上に留まらないためのメカニズムとして、回転揚力 (マグナス力) や速度せん断による揚力、流体の乱れなど種々の流体力学的な力が考慮されることがある。このような力が存在するのは確かであり、とくに小さい粒子に対しては乱れの影響は決定的である。しかし大きい粒子が飛行を維持する主要なメカニズムは反発の不規則性なのである。一方、バンドやエルボのように粒子の運動に関し、反発の不規則性よりはるかに大きな影響を及ぼす因子がある場合、反発に関しては正常反発の結果を用いることで十分である。混相流中の粒子には多種の力が働き現象が複雑として説明されるが、卓越する力が何であるかを見極めることが重要であり、何でもかでもコンピュータに入力して膨大な計算を実行しても現象の理解を妨げるだけで意味がない。

異常反発が非常に重要であることがわかったので、次にその扱い方や最近のモデルについて述べよう。

5. 異常反発

異常反発が起こる原因は、厳密な意味での真球や平板が実際には存在しないことによる。したがって異常反発のモデリングは、そのような原因に対応して作られる。たとえば Fig. 5 a は粒子形状を楕円体と仮定するもの⁹⁾、Fig. 5 b は壁面を平面から波状壁に置き直すものである⁷⁾。Fig. 5 c は Fig. 5 b と似ており、壁面を迎え角を持つ仮想の壁面で置き直すものである⁸⁾。粗面モデルも仮想壁面モデルにおいても、球の衝突前の入射角を変更するだけであるので、球と平板の場合の結果をそのまま使うことができる。球が平板に衝突する場合の衝突前後の速度変化については文献(9)で詳しく説明されている。Fig. 5 d は最近、沈ら^{10),11)}によって作られた特徴半径モデルと名付けられたもので任意形状の粒子に対し適用できるモデルである。したがって Fig. 5 a の楕円体モデルを一般化したものと言える。これらのモデルを用いた計算結果に共通することは、わずかに不規則性を考慮するだけで、粒子は十分に飛び上がり飛行を続けることができる点である。以下には特徴半径モデルについて説明する。

球と平板の衝突に比べて、非球形物体が平板と反発する場合の最も大きな違いは、Fig. 5 d に示されているように、物体と平板の接触点 C と重心 O を結ぶ直線 OC が平板に垂直でなくなることである。言い換えれば、球の

場合、平板との接触時の球の重心の位置ベクトル $\mathbf{r}$ は平板に垂直であったが、非球形物体の場合、角度 θ を有する結果となる。この点だけを考慮すれば正常反発の扱いで用いた式はすべて非球形物体の場合にも適用することができる。変更の必要は $\mathbf{r}$ が関係する式だけである。たとえば衝突直前の非球形粒子と平板の接触点の速度

$\mathbf{U}_{(0)}$ は

$$\mathbf{U}^{(0)} = \mathbf{V}^{(0)} + \mathbf{r} \times \boldsymbol{\omega}$$

$$= (V_x^{(0)} + a\omega^{(0)}\cos\theta)\mathbf{i} + (V_y^{(0)} + a\omega^{(0)}\sin\theta)\mathbf{j} \quad (4)$$

となる。

実際の計算における問題は、非球形粒子が与えられたとき、どのようにその形を与え、そしてどのような姿勢で反発させるかという点である。沈らの方法は以下の通りである。

Fig. 5 d にも示したように、非球形粒子が平板と衝突するとき、重心から平板に下ろした垂線 OH と OC は角度 θ をなす。Fig. 5 d と異なる姿勢で衝突する場合にも OH、OC を引くことができるが、その場合の角度や OC の長さは別の値を取るが、粒子の形が決まれば、一意的に決定される。したがって粒子の姿勢を固定して考えれば OH の方向は平板に対する粒子の種々の姿勢に対応することになる。そこで粒子が与えられたら、重心 O を中心とする一周の角度 2π を等分割するように N 個の方向のベクトルを取り、これらのベクトルが平板と直角になる数だけ、平板に対する粒子の姿勢を考慮す

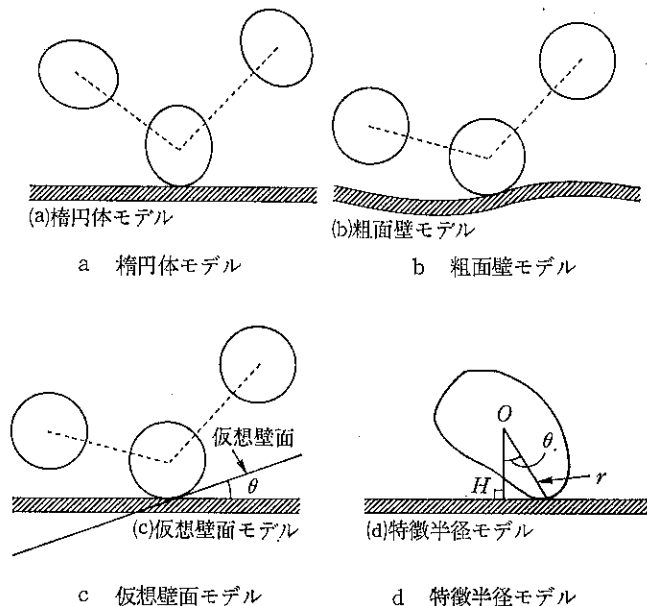


Fig. 5 異常反発モデル

る。各々のベクトルに対応して OC と角度 θ が一意的に決まる。沈らは、N個のベクトルを姿勢ベクトル、それぞれの姿勢ベクトルに対応する OC を特徴半径、角度 θ を偏角と呼んだ。角のある形状や凹状の部分を持つ形状の物体を除けば、特徴半径は動径と一致する。N を十分大きく取れば、任意の姿勢を表すことができる。したがって粒子が与えられたら、反発係数、動摩擦係数、密度などと同様に、特徴半径と偏角のデータを粒子の固有の性質として登録すればよい。実際の反発では粒子は種々の姿勢を取るが、シミュレーションにおいては乱数を用いて姿勢ベクトルを選べばよい。

Fig. 5 に示した他のモデルにおいては、異常反発を生じさせるためのパラメータは実験結果と照らし合わせて経験的に与えられるが、特徴半径モデルは粒子の形状のみによって決まるので、一般性がある。

6. 境界層方程式の差分

流体力学における基礎方程式は、連続の式とナビエ・ストークスの式である。さいわい、管内および管から出た流れはナビエ・ストークスの式を簡単にした境界層方程式に従う。ナビエ・ストークスの式は時間については放物型であるが、流れ関数方程式がポアソン方程式であるため、ナビエ・ストークスの式を解く問題は周囲問題となっている。そのため流れ場を囲む全ての境界における境界条件を満たすように内部の流れ場が反復によって解かれる。境界層方程式はナビエ・ストークスの式から流れ方向 (x 方向) の拡散 $\partial u/\partial x$ を省略して得られるものであり、 x について放物型である。したがって上流側から順次進行して式を解くことができる。つまりマーチング法 (Marching) が使えるので、計算時間が周囲問題に比べ大幅に短縮される。

境界方程式で扱える流れとしては、平板上の境界層のほか、管内およびダクト内の流れ、噴流、後流等がある。これらの流れでは運動がおもに x 方向で渦度や温度の拡散がおもに y 方向にのみ存在する。ただし以上の流れ場においても境界層方程式の適用が許されない場合がある。それははく離を伴う流れ場であり、迎え角の大きい翼のはく離域、管内やダクト内流での急拡大部などがその例である。

従来、境界層方程式の数値解法としては Patankar と Spalding が開発した差分法¹²⁾がよく用いられる。彼らの方法の特徴の一つは、厚さ方向の座標として距離を使うのではなく、無次元流れ関数を用いることであり、これによって流れ方向に厚さを増す境界層の計算が効率的に行われる。ただし流れ関数に基づく方法は水平管内固気二相流のように非対称な流れには不便である。一方、

管内流やチャネル流の場合、流れ場の厚さは一定であるので、わざわざ流れ関数に変換する必要がない。したがって基礎方程式を直接的に差分しても問題はない。ここでは、2次元チャネル流の場合を例に、直接的に差分する方法を示す。

Fig. 6 の座標系を用いて 2次元チャネル内の気流の連続の式と運動方程式を示すと次のようになる。

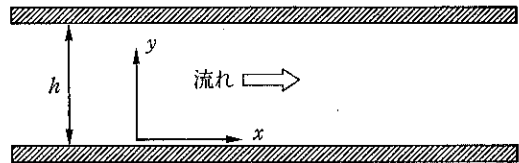


Fig. 6 座 標 系

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (5)$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau}{\partial y} - F_p \quad (6)$$

ここで、 p は圧力、 ρ は流体密度、 τ はせん断応力、 F_p は単位体積の気流が粒子群から受ける力である。 F_p の与え方については後に述べる。 τ に対し $k-\epsilon$ モデルを適用されることが多いが、管内流のように流れ方向の変化が緩慢な場合には、そのモデルを適用することによるメリットはあまりなく、もっと古典的な混合距離理論モデルでも第一近似としては十分である。ノズルから噴出する噴流のコア領域のように流れ方向の変化が比較的顕著な場合には、混合距離理論による方法は良い結果を与えない。

上式を差分式に直すために Fig. 7 のコントリビュームボリューム (流体セル) を考える。風上差分によって式 (5)、(6) を書き換えると最終的に

$$u_0 = A_H u_H + A_L u_L + B + D(dp/dx) \quad (7)$$

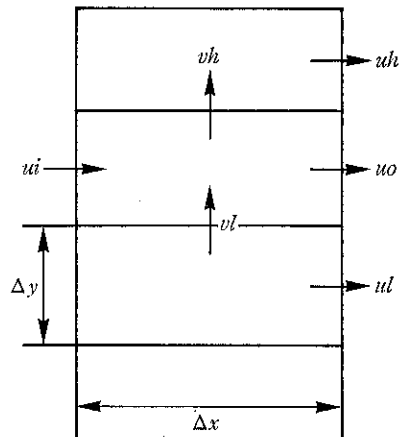


Fig. 7 流体セル (コントリビュームボリューム)

が得られる。ここで添字 0, H , L は Fig. 7 の流体セルの場所に対応する。係数 A_H , A_L は隣接するセルからの対流と拡散を含み、 B は上流からの対流とソース項を含む。係数 D には面積や、体積流量などが含まれる。圧力勾配 dp/dx については 1 次元流れの場合の運動量の保存式を適用しても十分である。すなわち

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{\tau_w}{h} - \bar{F}_p \quad (8)$$

ここで $\bar{F}_p$ は F_p の断面平均値、 τ_w は境界でのせん断応力、 h はチャンネルの幅である。式(7)における未知数は u_0 , u_H , u_L であるが、2つの境界の間に存在する流体セルすべてについて同様の差分式が得られるので、それらを連立させることによって解くことができる。

差分の間隔の具体的な設定について述べよう。沈ら¹¹⁾が計算した場合の例ではチャンネルの幅方向に流れ場がまず大まかに30分割され、壁面に隣接するセルはさらにその中を10分割された。流れ方向のセルの長さはチャンネルの幅 h の0.5倍である。したがってセルの流れ方向の寸法は幅の15倍の長さを持つ。壁近くではそれが150倍にもなる。

7. PSI-Cell モデルと POS モデル

上で流体の差分式が得られたので、次の問題は F_p の

見積り方である。 F_p を見積る方法としてこれまで最もよく使われてきたのは Crowe¹²⁾ によって与えられた PSI-Cell モデル (Particle Source in Cell) である。この基本的な考え方は次の通りである。Fig. 8 a の点線で示す流体セルに粒子が進入し、飛び出す場合、PSI-Cell モデルは、流体セルから飛び出すときの粒子の持っている運動量と進入したときの運動量の差を計算し、その差を反作用として流体の局所的な運動量から差し引くというものである。この方法は文献(1)で具体的に説明されたので、ここでは省略するが、この方法の問題点の一つ挙げておく。境界層方程式の差分の場合、通常、計算効率を上げるため厚さ方向には短い流れ方向には長い流体セルが用いられる。この場合、粒子が流れ方向に1ステップ(流体セルの長さ分)進む間に、Fig. 8 b のように複数のセルを横断するのが普通であり、したがって多数の粒子に対して PSI-Cell モデルに基づいて計算を実行すると非常に時間がかかる。なぜなら多数の粒子について、各セルを通過する際の粒子速度を逐次記憶しておかなければならないからである。これを改良するモデルとして沈ら¹⁰⁾は POS モデル (Particle on Section) と称する方法を提案した。この方法の概要は以下の通りである。

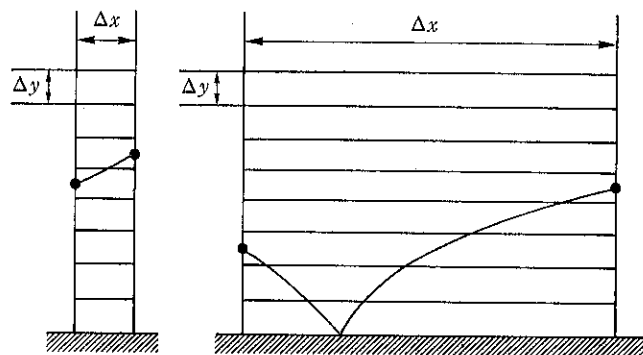


Fig. 8 流体セルと粒子の軌跡

まず POS モデルでは、粒子が流体セルを横断することにはまったく触れず、粒子の影響を流体セルの上流側断面にのみに集約させる。上流側断面を粒子が通過する瞬間の粒子の速度とその断面内の流体の速度から、その断面内の粒子が流体から受ける流体抵抗が求められる。流体抵抗の反作用として気流が粒子から受ける力、すなわち F_D が見積られる。PSI-Cell モデルを用いて粒子と流体の相互作用を計算する場合、粒子の個数をかなり多く取らなければ、安定した結果が得られない。POS モデルでは上流側断面の F_D の分布に対し平滑化を施し、連続関数で与えることができるので、計算における

安定性がきわめてよく、PSI-Cell モデルに比べ、計算時間は大幅に短縮される。

8. 計算例

仮想壁面モデルと Two-way method に基づく計算例として、水平なチャンネル内の固気二相流の場合⁸⁾を、Fig. 9 以下に示す。Fig. 9 は断面内の気流速度分布である。図における曲線群は計算結果を表す。比較的気流速度が高い場合、気流の速度はほぼ対称であるが、速度が低くなると分布は非対称となる。付加圧力損失や断面平均粒子速度の流れ方向の変化は Fig. 10 に示されてい

る。十分流れが発達した場所での付加圧力損失の計算と実験結果を Fig. 11 に比較する。水平な円管内の場合にも結果は得られており¹⁴⁾、実験に対し良好な一致が得られることを、確認している。

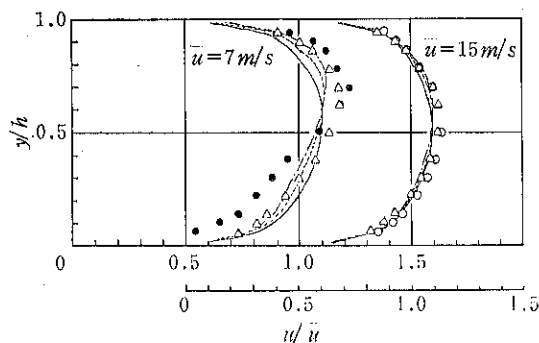


Fig. 9 気流速度分布

混合比 μ 計算 実験
1 ——— ○
3 △
5 - - - - - ▲

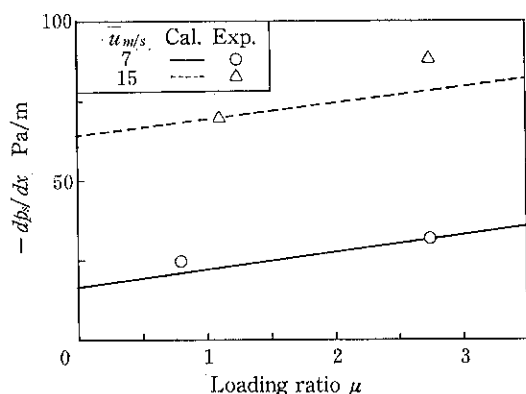


Fig. 10 圧力損失と断面平均速度の変化

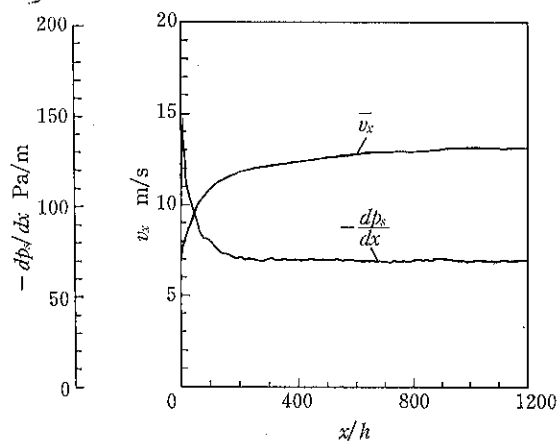


Fig. 11 付加圧力損失と混合比の関係

9. あとがき

本稿で説明した数値シミュレーションの方法によって、管内の粒子運動だけでなく流体の速度分布についても予測可能である。しかし本手法はいわゆる低濃度高速輸送のように粒子が分散状態を維持する場合にしか適用できない。そのような場合においては従来の1次元的な扱い方ではば用が足りているのが現状である。高濃度低速輸送に対して有効な方法を示さなければ、現在真に問題となっている技術に貢献できないことも認めざるを得ない。これについては今後の課題として取り組んでゆく必要がある。

記号

a	: 粒子の半径	[m]
G_s	: 粒子質量流量	[kg/s]
F_p	: 単位体積の気流が粒子群から受ける力	[N/m ³]
h	: チャネルの幅	[m]
p	: 圧力	[Pa]
Δp	: 全圧力損失	[Pa]
Δp_g	: 気流による圧力損失	[Pa]
Δp_s	: 粒子による付加圧力損失	[Pa]
r	: 平板との接触時における粒子の重心の位置ベクトル	[m]
$U^{(0)}$	: 衝突直前の粒子の平板との接触点の速度	[m/s]
u, v	: 流体速度の x および y 方向成分	[m/s]
$\bar{u}$	: 気流の管断平均速度	[m/s]
$V^{(0)}$	: 衝突直前の粒子の並進速度	[m/s]
V_0, V_1	: 衝突直前および直後の粒子速度	[m/s]
$\bar{v}_x$	: 粒子速度の流れ方向成分の断面平均値	[m/s]
x, y	: 流れ方向の距離および壁からの距離	[m]
θ	: 偏角	[rad]
θ_0, θ_1	: 入射角および反射角	[rad]
μ	: 混合比 (粒子と流体の質量流量比)	[-]
ρ	: 流体密度	[kg/m ³]
τ	: せん断応力	[Pa]
ω	: 粒子の回転速度ベクトル	[rad/s]

引用文献

- 1) 辻, 第5回混相流シンポジウム (混相流のモデリングとシミュレーション), 23 (1986).
- 2) Yuu, S. et al, AIChE J., **24**, 509, (1978).
- 3) 辻, 空気輸送の基礎, 養賢堂, 32, (1984).

- 4) 森川, 流体・固体二相流—空気輸送と水力輸送, 日刊工業, 58, (1979).
- 5) Bagnold, R. A., Proc. Roy. Soc. A, **157**, 594, (1936).
- 6) Matsumoto, S. and Saito, S., J. Chem. Eng. Japan, **3**, 83, (1970).
- 7) Matsumoto, S. and Saito, S., J. Chem. Eng. Japan, **3**, 223, (1970).
- 8) 辻ほか, 機論49-445B, 1450, (1983).
- 9) 文献[2]の45ページ.
- 10) 沈ほか, 機論53-493B, 2785, (1987).
- 11) 沈ほか, 機論54-508B, 3424, (1988).
- 12) Patankar, S. V. and Spalding, D. B., Heat and Mass Transfer in Boundary Layers, Intertext Books, (1970).
- 13) Crowe, C. T., et al., J. Fluid Eng., **99**, 325, (1984).
- 14) 沈ほか, 機論投稿中.

特許一言メモ No. 98

——IPC (国際特許分類) ——

わが国は昭和53年10月に特許協力条約(PCT)に加盟し, 特許分類についても世界共通分類であるIPCを使用することになった. そして昭和55年1月の公報発行分よりJPC(日本特許分類)を廃止し, IPCへ全面移行した.

また, 進展する技術にIPCを対応させていくため,

常に改正が続けられ, 昭和59年までの特許公報は第3版, 昭和60年よりは第4版によって分類されている. 特許公報の分類欄にInt. Cl⁴. と記載されているのは第4版によることを表示している.

(例) Int. Cl⁴.

B07B 7/083

(特許室)

特許一言メモ No. 99

——F タ ム ——

現在, 特許庁で進めているペーパーレス計画のシステム構築で重要な役割を担うものの一つに, Fターム(File Forming Term)サーチシステムがある. これは膨大な特許情報の中から必要な情報機械検索するためにあらかじめ付与しておく検索キーのことである.

これは国際特許分類(IPC)によって区別される各分野ごとに技術的観点(たとえば, 機能, 構造, 形式, 用

途, 製法など)の中から文献検索上有用な観点を選び, 細目に展開して作成されるもの. 昭和60年12月に設立された, (財)工業所有権協力センター(IPCC: The Industrial property Cooperation Center)が特許庁と連携し, Fタームの付与をおこなっている.

(発明協会, 特許情報管理入門より)

(特許室)

複合粒子とその応用例(作成技術)

荒川 正文*
Masafumi Arakawa

1. はじめに

ここで複合粒子というのは、異種の物質を組みあわせて特別な機能をもつようにした粒子を意味する。このように何らかの操作によってある機能を与えられた粒子群が機能性粉体である。機能性をもたせるためには、たとえば粉砕や造粒によって粒度を制御するだけでも目的を果せることもあるが、複合粒子は複数の異物質の組みあわせであることを特徴とする。異物質を安定に組みあわせる方法には以下に述べるようないろいろの方法が考えられるが、一応ここではたとえば共沈のような純粋な化学結合だけで製造されるものは除き、少なくとも一方は粉体、つまり固体の微粒子であるというような一つの制限を設けておくことにしよう。ある粉体粒子を壊すことなく、種々の手法によって他物質で修飾し、その本来の

性質を大きく変えた粒子、これを複合化ということにしよう。

2. 複合粒子形成の手法

複数の異種材料を組みあわせるには簡単には混合粒子の造粒やカプセル化などもあるが、多くのものは粉体のもつ特性の一つである大きな比表面積にもとづく界面化学的な現象、特性を利用している。たとえば吸着、吸収、イオン交換などであり、複合粒子は粉体工学と界面化学の結合と協力にほかならない。現在利用されている複合化粒子をその複合化手法別によって分類してみると **Table 1** のようになるであろう。以下、これらの手法について簡単に説明を加えることにする。

3. 粉体混合物の造粒・カプセル化

Table 1 複合粒子形成技術

混合粉体造粒	—単純造粒	
	—乳化懸濁造粒	
	—カプセル化	—液液界面 —固液界面
凝集粒子ドーピング	—気体浸透, CVD	
	—液体浸透	
	—ゾル・ゲル	
結晶構造内包含	—ホスト・層状構造 (インターカレーション)	
	—ホスト・多孔体構造 (インクルージョン)	
分子構造内包含	—環状分子内包接 (包接錯化物 etc)	
表面改質	—微粒子コーティング	
	—表面微結晶成長	
	—表面反応・吸着	
	—機械的被覆	
混練, 分散, 粉砕—樹脂混練		

* 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

比較的容易に混合できる粉体では単に機械で混合した後、造粒するだけで統計的にほぼ均一な組成の混合粒子が得られる。比較的廉価な普通の絶縁用碍子など、無機

質原料粉の配合品にバインダーとして熱可塑性の樹脂粉体を混合して造粒したものを使用する場合があります、型に入れるときの流動性と、加熱加圧して得られた成形品の強度などいろいろの点で有効に利用されている。これを更に高精度にしたのがカプセル化である。とくに小形のカプセル——マイクロカプセルを用いたものは、きわめて流動性のよい球形均一粒子群として加工に有利な点が多い。このマイクロカプセルのつくり方にいろいろの方法があってさらに幾つかに分類できる。すなわち、Fig. 1のようにカプセルが液体を硬化させたものと、固体微粒子を二次元的に凝集させたという2種があり、またこれらの二次元膜をつくる核がどこで生成するかも分類できる。これらの細かい分類はそれ自体にはあまり意味がないようであるが、実はカプセル剤そのものが複合化と機能化に対する有力な技術である。この場合は前の樹脂との混合造粒にくらべて、カプセル材料の積極的な利用はあまり考えられていない。

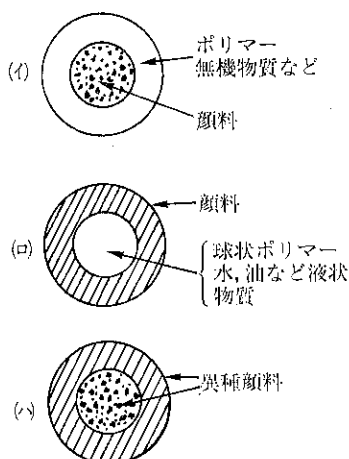


Fig. 1 マイクロカプセル化顔料の概念図
(中原佳子氏による)

これに対して、微粒子の強凝集粒子をつくり、その間隙に微量の他物質を溶液やゾルゲル法で浸透させるドープングはきわめて微量の添加物との複合粒子製造によく利用され、電子材料など微量物質の添加によって物性が著しく変化する材料の合成などによく使用される。

4. 粒子表面改質

粉体粒子はそれ自身が大きな比表面積をもつという機能材料である。粉体材料では以前からその表面に関する機能を出来るだけ広く効果的に利用するために、表面特性を制御することがよく行われている。これを表面改質といい、複合粒子もそのかなりの部分が実は表面改質で

あると言ってもよい。粒子表面に何かの方法で手を加えて性質を変えるわけであるが、大きく分類すれば粒子表面を反応、吸着などによって他物質に変えるものと、粒子表面をさらに微細な他物質の粒子でコーティングするという2つになるであろう。

前者、とくに吸着による表面処理は親水性表面をもつ無機物粉体を親油性表面に変える目的で数十年以上も前から工業的に利用され、ゴム補強性充填材や油性塗料用体質顔料として使用されていた。とくにわが国で1920年代にガス法でつくられたコロイド状炭酸カルシウム沈でんに、ありふれた金属石ケンであるステアリン酸ナトリウム水溶液を加えて粒子表面にステアリン酸カルシウムを形成させ、疎水化させて超微粒子スラリーの脱水・乾燥を容易にするとともに、ゴムなどの有機物中における粒子分散性を改善した技術は世界的にもきわめて高く評価されたものである。その効果を示す写真を Fig. 2 に示しておく。これは加硫ゴム中にける超微粒子炭酸カルシウムの分散状態が表面改質によって著しく改善されたことを示す電子顕微鏡写真である¹⁾。この方法はその後の界面活性剤の普及発展にともなって現在も広く各界で利用されている。また、シリカやデンプンなどの表面水酸基とシリコンの反応により表面を疎水化して超流動性

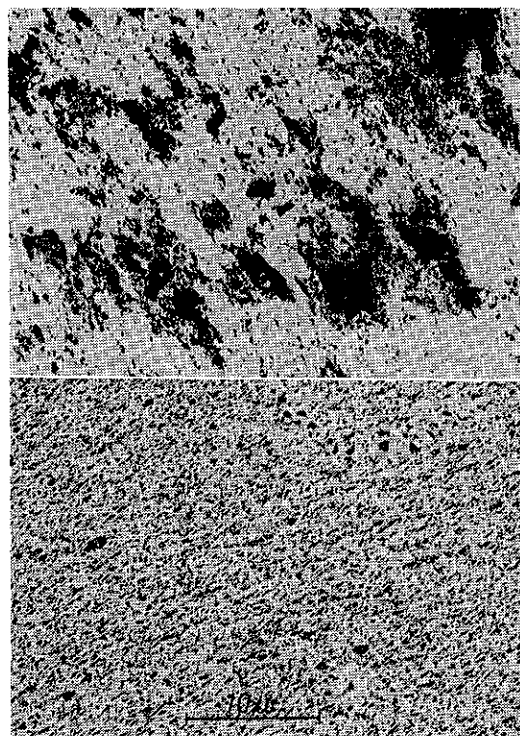


Fig. 2 ゴム中における充填剤炭酸カルシウムの分散に対する表面処理の効果(上：無処理，下：処理)

粉体としたものなど印刷工業などでよく知られている。

これに対して比較的粗な親粒子表面に他物質の微粒子をコートして複合化し、特性を変えることはかなり新しいようである。これは親粒子表面に他物質の微粒子をまぶせばよいわけで、たとえば高体積や流動性²⁾などが変化することはかなり古くから工業的にも利用され、その機構と評価法についての報告³⁾もある。しかし2種粒子間の付着力がかなり強くないと簡単に分離してしまう。異種粒子間の付着力を測定⁴⁾することは必ずしも困難なことではないが、単なる付着力よりも適当なバインダーを加える方が当然剥離にくい。しかし、親粒子表面に微粒子結晶を析出させる方がより強固に、しかも単粒子層として均一に被覆させることができる。たとえばFig. 3のように薄片状のマイカ粒子表面に二酸化チタン微粒子をコートとし層状粒子の平面配列による光沢とチタンの被覆力の効果をあわせたパール顔料などがよく知られている。またクロム酸鉛顔料の表面をシリカゲルコートして耐薬品性を増加させるなど多くの応用例をあげることができる。表面反応の方法も溶液中だけでなく、いわゆるゾルゲル法やCVDなど幾つかの手法が利用できる。

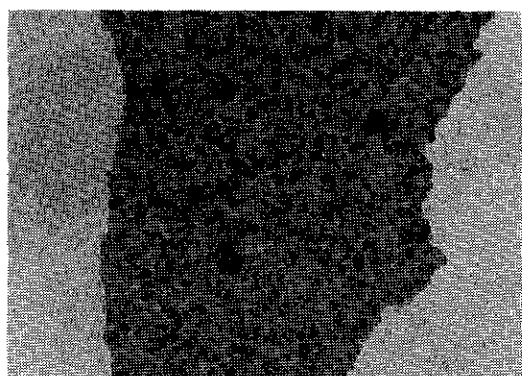


Fig. 3 マイカ表面に酸化チタン微粒子をコートしたパール顔料

近年、粉碎機⁵⁾によって機械的に粒子表面に他物質粒子を機械的にコートする方法が開発されているが、これについては本誌の p. 88 で詳しく紹介されているので省略する。

5. 混練物の粉碎

トナーに代表される、本質的には顔料であり、現像に必要な静電的性質、定着のための適当な熱軟化性と付着性など多くの異った性質を要求される典型的な複合粒子である。これらの要求を満足するように適当に粉碎できるためには熱可塑性樹脂中に粒子がどのように分散して

いればよいのだろうか。恐らく、単に十分に均一に分散させればよいというだけではないように思われる。粉碎によって粒度の揃った樹脂混合粒子を得るためには、たとえば性質の異なる2種のポリマーによる共重合体の積極的な利用などいろいろと興味ある手法が考えられ、トナーに限ったことではなく、機械と界面化学の接点として複合粉体の製法における重要な研究課題であると思う。

また、このような混練操作においても粒子表面改質の効果は大きい。たとえばFig. 4はファインセラミック原料のアルミナ(0.4~0.5 μ m)とポリエチレンの混練におけるトルク変化であるが、一般に(a)のように繰返し混練しなければ均一にならないものが、表面改質によって(b)のように2回程度の混練で、はるかに大量の体積のアルミナを十分に混練分散できることがわかる。これによってアルミナの射出成形性が改善された例がある⁶⁾。

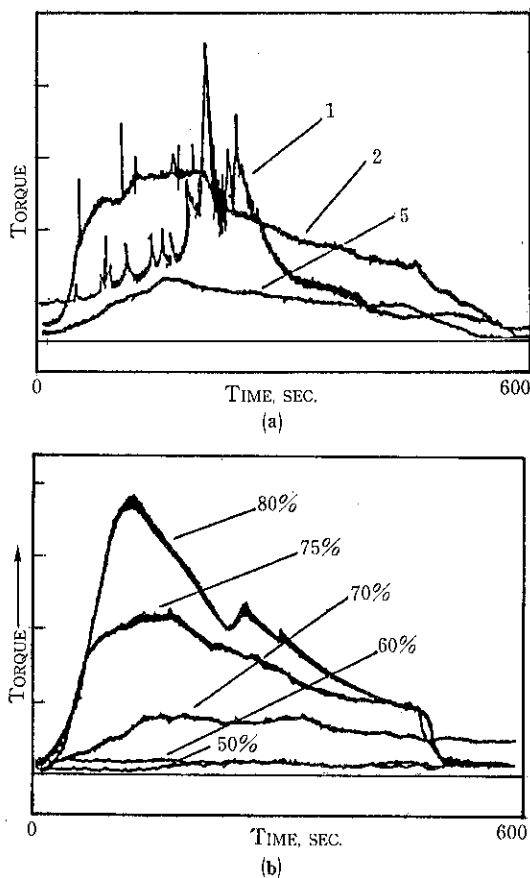


Fig. 4 (a) アルミナ粉体と樹脂の50:50(体積比)混合物の混練回数(図中の数字)によるトルクの減少
(b) 表面改質アルミナ粉体の樹脂に対する体積分率(%)と2回混練時のトルク

6. 粒子の構造に関する手法

粒子が固体である以上はそれぞれ物質に特有の構造をもっている。その結晶構造が多孔質や層状であれば、その構造の隙間に他物質を添加、保持させることによって、いろいろの機能をもつ粒子を得ることができる。よく知られているものとして黒鉛、モンモリロナイトなど層状構造をもつ無機物質の層間に他物質を浸透させて新しい機能をもたせたものがある。これはインターカレーションといわれ、層状物質をホスト、浸透する方をゲストという。その機構や入り方にはイオン交換、層間吸着、層面修飾、電荷移動など種々の機構⁶⁾があるが、一例として比較的簡単なイオン置換反応による有機ベントナイトをあげよう。

有機ベントナイトは典型的な粘土——有機物複合体であり、以前から工業材料としてよく利用されている。ベントナイトは水中で水和して膨潤し、ゲル状となることで知られ、昔から漏水防止やボーリング用減摩材として用いられている。これにイオン性界面活性剤を添加し、結晶層間のイオンと交換反応をおこさせることで親油性膨潤剤として塗料用粘度調整などに用いる。その構造は

有機ベントナイトは典型的な粘土——有機物複合体であり、以前から工業材料としてよく利用されている。ベントナイトは水中で水和して膨潤し、ゲル状となることで知られ、昔から漏水防止やボーリング用減摩材として用いられている。これにイオン性界面活性剤を添加し、結晶層間のイオンと交換反応をおこさせることで親油性膨潤剤として塗料用粘度調整などに用いる。その構造は

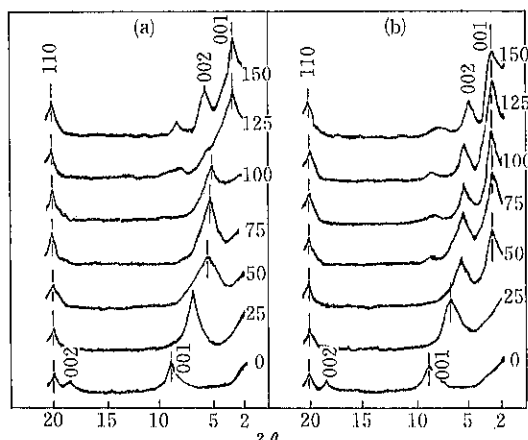


Fig. 5 有機物添加によるベントナイトのX線回折の変化

(a) オクタデシルアミン, (b) オクタデシルアミン-ステアリン酸アミド複合物

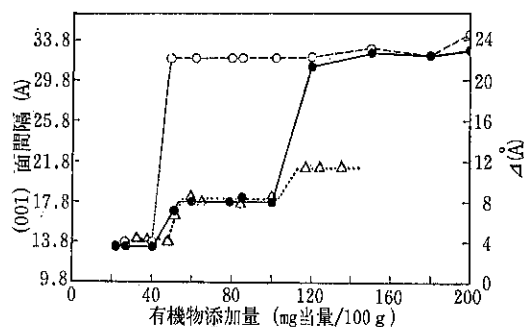


Fig. 6 有機物添加量と(001)面隔離距離の関係

● : ODA-ベントナイト
○ : (ODA+SA)-ベントナイト
△ : TMODA-ベントナイト

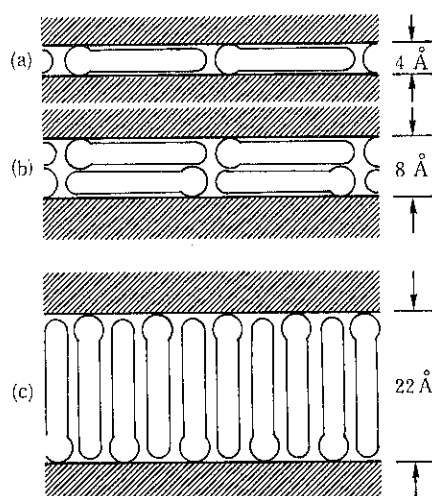
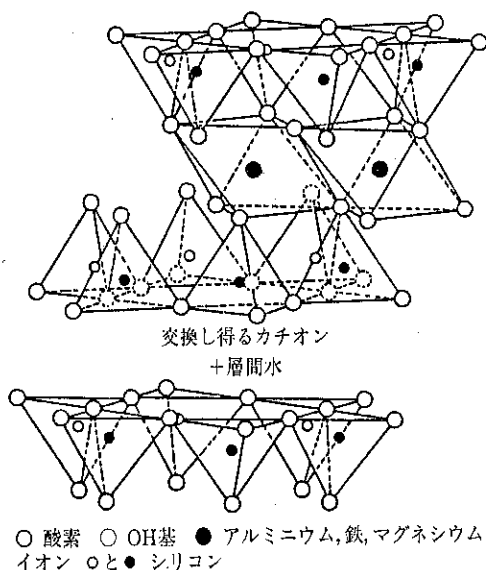
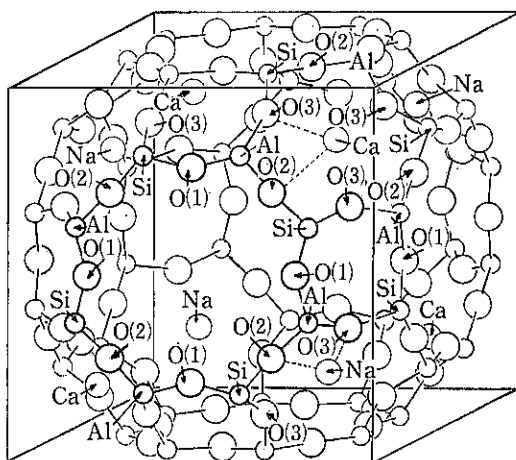


Fig. 7 モンモリロナイト結晶(左)とその結晶層間に吸着されたカチオン性界面活性剤分子の状態

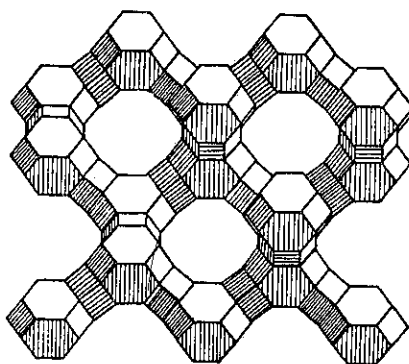
X線回折, DTA, 電子顕微鏡などにより詳細に研究されている。たとえば精製したベントナイト懸濁液に、ベントナイト 100g に対してオクタデシルアミン (以下 ODA) の酢酸塩溶液を加えるとカチオン交換吸着によって ODA-ベントナイトが生成する。このとき添加した ODA はすべてベントナイト (モンモリロナイト) 層間に入り水中には残存しない。この添加した界面活性剤の量によってモンモリロナイトの (001) 面の層間隔が変化することはすでによく知られているが、この場合、その X 線回折像と添加量の関係は Fig. 5 のようになる⁷⁾。モンモリロナイトの基準の (001) 面格子間隔は 9.8Å なので結晶格子の層間距離は X 線回折による各試料の $d(001)$ から 9.8Å を差引いた値で示すことになるが、界面活性剤の添加量の増加につれて Fig. 6 のように 4Å, 8Å, 22Å と段階的に増大する。これは Fig. 7 のモデルのようにイオン交換によりインターカレートした分子の結晶層間における存在量の増加につれて吸着姿勢が変ることによると説明される。これに対して非イオン性の界面活性剤、たとえばステアリン酸アミド (以下 SA) のような非イオン性化合物はイオン交換によりインターカレートすることができないが、あらかじめ ODA と 1:1 の複合物 (包接化合物) を形成させてから同様の手法で層間に浸入させることができる。しかし、この場合は前述の Fig. 5 および Fig. 8 にあわせて示したように 4Å から直ちに 22Å になり 8Å の領域は存在しない。すなわち、層間に浸入した分子または分子団 (包接化合物) の構造によって複合粒子の性状が影響を受け、この場合ではその複合体であるベントナイト粉体の有機液体に対する作用が変化してくる。これらの有機物——粘土複合体はかなり以前から工業材料として広く応用され、これをテーマとした国際会議も何度か開催されている。

いわゆる層間化合物は構造上必ず異方性をもつことになるのでその物性も方向性をもつことが多く、それを利用した電気材料としての応用も種々検討され、とくに固体電解質材料の開発が数多く報告⁸⁾されている。

これに対して構造的に多孔体となる物質、たとえばゼオライト Fig. 8 のような結晶構造で、大きな空孔容積をもち、内部表面積がきわめて広いために以前から触媒担体としてよく用いられ、また合成物ではその空孔径をかなり制御できるために⁹⁾ 分子フルイとして実用されているのはよく知られているが、最近種々の超微粒子の開発にともなってそのハンドリング助剤としての応用が試みられている。すなわち、その細孔中に超微粒を吸蔵させてマイクロコンテナとしての機能をもたせる試みである。具体的に应用するにはまだ多くの問題点がある



(a) 脱水 Linde 5A の結晶構造 (単位立方格子)



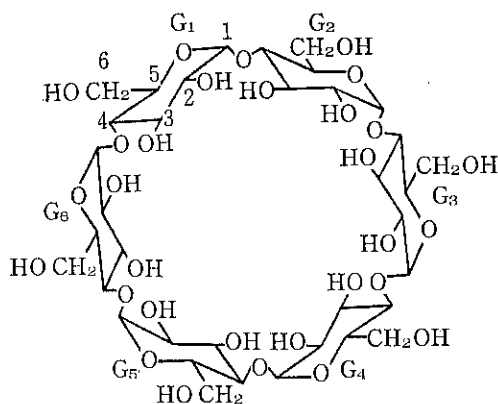
(b) 十二員環の広い通路

Fig. 8 ゼオライトの結晶

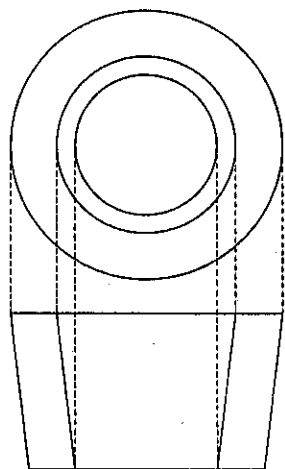
が、単なる容器としてでなく複合体としての利用を考える必要があるであろう。この種の複合粒子を触媒として用いる研究はきわめて多い。

7. 分子構造による複合粒子

以上は本質的にはホスト粒子の構造にもとづく表面現象——吸着の応用である。吸着と化学結合の差異は実はそれほど明瞭なものではなく、たとえば水素結合力など 10数 kcal/mol である。物質によっては分子内部に空洞をもち、その空洞の広さに見合ったいろいろの分子やイオンを内部に選択的に取込む、いわゆる包接作用 (inclusion) をもつものがある。その中でもバイオ化学に関連して最近その応用が急増しているものにシクロデキストリンといわれるものがある¹⁰⁾。これは Fig. 9 のような構造をしているが、この環状につながった基の数によって幾つかの大きさの異なるものがある。この構造の外部は親水性でよく水に溶けるが内部は疎水性のため、水溶



α-シクロデキストリンの化学構造



シクロデキストリンの立体構造模式図

Fig. 9 シクロデキストリンの構造

液においてこの空間に種々の化学物が入って包接錯体を形成し、それを乾燥することで種々の機能をもつ複合粉体を得ることができる。水中での包接作用だけでなく、非水系でも物質によっては複合化するし、乾燥状態でも

処理できるものは少なくないようである。この包接化合物は、いわばゲスト分子とホストの間にいろいろの化学結合が作用しているからゲスト化合物の性質はそれ自体のものとはかなり異ることになり、その組合わせによって種々の機能性粉体粒子が得られることになる。この応用分野はきわめて広く、文献も多数あるが粉体として記述されたものはほとんどないようである。この複合粒子粉体は使用時に再び溶液状態に簡単に戻せる点に特長がある。

8. おわりに

以上、複合粒子の主な処理技術について紹介した。これらは、その個々の方法がそれぞれ一冊の解説書をつくれるほどの内容をもつもので、短かい紙数でその詳しい説明をすることは到底出来ることではない。単なる項目の羅列に終ったことをお詫びしたい。ただ、粉体工学の今後の方向として、機械的操作の組合わせ以外にもっと化学的な手法の導入を考えていただきたいと思います。

参 考 文 献

- 1) 水渡, 荒川, 長谷川, 日本ゴム協会誌, **26**, 216 (1953), 453(1953), **28**, 450(1955)
- 2) 荒川, 水渡, 材料, **17**, 642(1968)
- 3) 内藤, 白田, 椿, 神保, 粉体工学会誌, **24**, 455(1987), 527(1987)
- 4) 荒川, 西野, 材料, **21**, 562(1972)
- 5) 荒川, 広田, 山農, 日本セラミックス協会誌, **96**, 942(1988)
- 6) たとえば, 山中, 服部, 表面, **19**, 54(1981)
- 7) 水渡, 荒川, 近藤, 工化誌, **66**, 1618(1963), 荒川, 粘土化学, **10**, 8(1970)
- 8) 丹羽, 村上, 表面, **22**, 319(1984)
- 9) 松井, 表面, **24**, 332(1986)

複合粒子の特性評価

内藤 牧男* 彼谷 憲美*

Makio Naito

Noriyoshi Kaya

1. はじめに

新素材の開発と関連して、粒子の複合化が最近活発に進められているが、それとともに複合粒子あるいはその集合体である粉体の特性についても、様々の角度から検討がなされている。もちろん複合粒子も粉体に属するので、その特性評価は、粉体の基礎的特性と、素材として応用するさいに必要な特性という二つの側面から行われることになる。

ここでは、固体粒子同士を複合化することにより製造された複合粒子を一例にとって、粒子の複合形態、粉体の粒度分布及び力学的特性と言った基礎的な特性を中心に若干の解説を試みる。

2. 複合粒子の基礎的特性の評価

2.1 粒子の複合形態の観察

複合粒子は、粉体を構成している個々の粒子が単一物質ではなく、複数の材料の複合体から成ると言ってもよいだろう。従って、その最も基礎的な評価は、これらの粒子がどのような形態で存在しているかということであり、これには当然ミクロな観察が必要になってくる。

通常は、まず走査電顕（SEM）などによって粒子の表面構造を観察する。そして場合によっては、更にミクロトームなどによって粒子をスライスし、その内部構造を観察する。また同時にX線マイクロアナライザーなどを用いることにより、結合している成分の分布状態を知ることができる。固体粒子同士の複合化の参考例として、PMMA 微粒子（平均径 $7\mu\text{m}$ ）表面に超微粒子状二酸化チタン（ $0.015\mu\text{m}$ ）をメカノフュージョン処理した場合の観察結果を、Figs. 1～4に示す（メカノフュ

ージョン⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾については、本誌別解説記事を参照されたい）。この場合には、PMMA 粒子表面に二酸化チタンが層状に結合している状態が観察できる。

このように、以上の観察によって粒子の複合形態を定性的に把握することはできるが、集合体としての統計的評価を行うさいには、更に多数の粒子の測定が必要になる。これには画像処理等が有効な手段となるだろう。

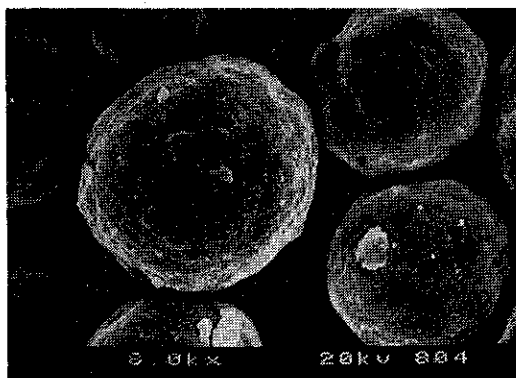


Fig. 1 PMMA 微粒子と超微粒子状二酸化チタンをメカノフュージョン処理して得られた複合粒子の走査電顕写真（二酸化チタン添加率 10wt%）

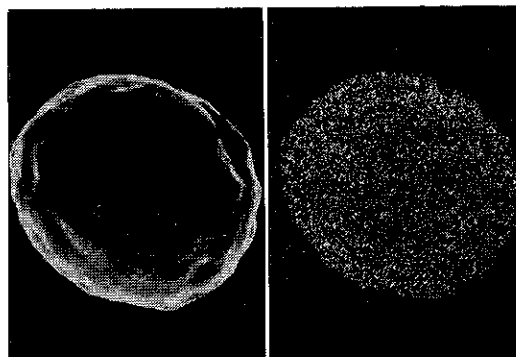


Fig. 2 X線マイクロアナライザーによる複合粒子（Fig. 1）表面の Ti 成分マッピング像

* ホソカワミクロン（株）研究開発本部・粉体工学研究所
（〒573 枚方市招提田近1-9）
Tel. (0720) 55-2220

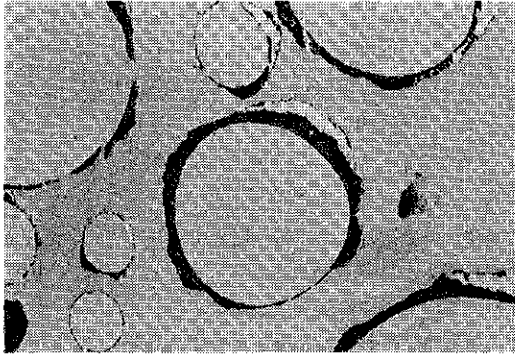
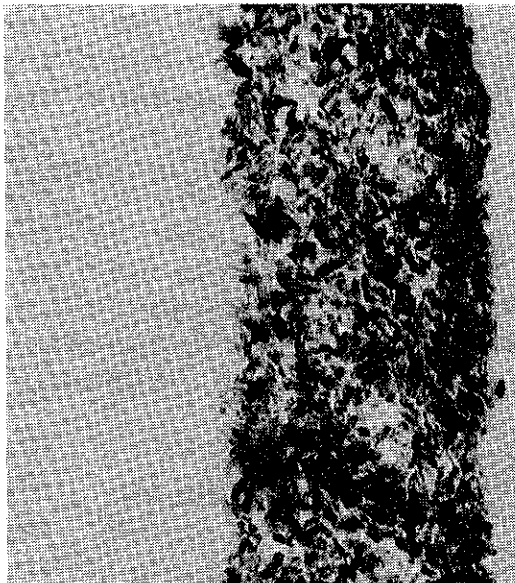


Fig. 3 ミクロトームによってスライスされた複合粒子 (Fig. 1) 断面の透過電顕写真



PMMA粒子 二酸化チタン処理層

Fig. 4 Fig. 3の粒子断面を拡大したもの

また固体粒子同士の複合体を扱う場合には、それを構成する結合の強さ（安定性）についての情報も必要とされることがある。この点は、複合粒子に限らず例えば凝集体の強度の評価と言ったように一般の粉体材料においても共通した課題であり、以上のミクロな観察によってある程度の予測を行うことができるが、定量的な評価にあたっては、別の角度からの検討が必要になる。

2.2 複合粒子の粒度測定

例えば、粒子表面に異種の超微粉を微量に均一かつ強固に結合させるような複合化においては、大粒子側の粉体の粒度分布をそのまま採用しても差しつかえないだろう。しかし実際の複合化においては、同程度のサイズの

粒子同士が結合して一つの複合粒子を構成しているとか、非常に厚いコーティング層をつくっている場合など様々のケースが考えられる。このような場合には、次のような点が粒度測定上の問題として挙げられるだろう。

一つは、前述した複合粒子の結合の強さである。これは、粒度測定を気中で行うか、あるいは液体中で行うかによっても変わってくるし、粉体の分散方法も影響する。もっとも、この媒質中での粒子の崩壊、溶出自体が複合粒子の一つの機能とされることもあるので、このような場合には、別の評価法が必要となる。二つめに問題となるのは、複合粒子の物性値である。この場合には、複合粒子の密度や形状、あるいは屈折率などの諸物性を十分考慮して、適切な粒度測定方法を選択することが必要である。

2.3 複合粒子の力学的特性評価

複合粒子の力学的特性の評価は、製剤、農薬、食品などの分野で活発に検討されている固体添加剤による粉体の力学的特性変化の評価と接点をもつと思われる。と言うのは、助剤微粒子を異種素材と見るならば、これを粉体に添加してその表面処理を行うことは、一つの粒子複合化であり、その結果力学的特性が大きく変化するとすれば、これは複合粒子の一つの機能化と見ることもできるからである。そこで、以下この方面の研究を例にとって複合粒子の力学的特性評価にアプローチしてみる。

まず固体添加剤に関する従来の研究について、簡単な整理を行ってみたのが Table 1 である。このように、

Table 1 固体添加剤により表面処理された複合粒子・粉体の力学的特性変化の評価例

分類 ¹⁾	測定法及び文献
一次物性	1個粒子の付着力 ²⁾ (粒子-平板間) など
準一次物性	粉体層の一軸圧縮試験 ³⁻⁶⁾ " 圧壊強度 ⁷⁾ " 引張り破断法 ^{8-10,23)} " 摩擦特性 { 直接剪断法 ^{4,5,11,12,23)} (リニヤセル) 三軸圧縮法 ¹³⁾ 壁面摩擦試験 ¹⁴⁾ など
二次物性	充てん法 ^{8,15-17)} 安息角法 ^{8,18,19)} 逃飛性 ⁹⁾ 、集合性 ¹⁶⁾ 流下排出法 ^{20,23)} など

固体添加剤によって複合化した粒子の力学的特性については様々の検討がなされており、助剤という性質上、微量添加に着目してその特性変化が考察されている。これらの力学的特性変化のメカニズムに関しては、粒子表面における添加剤微粒子の付着形態の観察^{5,18,19,21,22}や粉体の帯電状態²³あるいは粒子含有水分量¹⁹の検討などから様々の説が提案されているが、まだ全体の力学現象を説明しうる確定的な説は見当たらないようである²⁴。

筆者らも、この点に関してコヒテスタ(弊社製品)を用いて、微粒子添加に伴う粉体層の強度⁹⁾及び変形特性¹⁰⁾について若干検討したことがある。その結果の一部をFigs. 5～7に示す。ここでFigs. 5, 6の σ_z^* , ϵ^* は微粒子添加後の粉体層の引張り強さ σ_{zn} , 空隙率 ϵ_n を、添加前のそれぞれの値 σ_{z0} , ϵ_0 によって規格化したものである。

$$\sigma_z^* = \frac{\sigma_{zn}}{\sigma_{z0}}, \quad \epsilon^* = \frac{\epsilon_n}{\epsilon_0} \quad (\text{予圧密応力 } p = \text{const.})$$

Fig.s 5, 6は、固体添加剤としてフュームドシリカ(平均径 0.016 μm)を用い、V型混合機によってこれを主剤粒子表面に付着させて粉体層の引張り試験を行ったときの重量基準の添加率 n による σ_z^* , ϵ^* の変化を示したものである。これらの結果より、フュームドシリカの作用の仕方は、Fig. 5においてはtype A, Fig. 6に

おいてはtype Bによって、分類されることがわかる。

$$\begin{aligned} \text{type A} & \begin{cases} \text{区間 I } (n \leq 0.01) : \epsilon^* = 1, \sigma_z^* \searrow \\ \text{II } (n \geq 0.01) : \epsilon^* \nearrow, \sigma_z^* \searrow \end{cases} \\ \text{type B} & \begin{cases} \text{区間 I} : \epsilon^* \searrow, \sigma_z^* \searrow \\ \text{II} : \epsilon^* = \text{const.}, \sigma_z^* \searrow \\ \text{III} : \epsilon^* \nearrow, \sigma_z^* = \text{const.} \end{cases} \end{aligned}$$

更に、助剤添加による粉体層の引張り応力-変位関係においても興味深い結果が得られている。例えばFig. 7は、石灰石粉に添加剤としてフュームドシリカとステアリン酸マグネシウムを用いた場合の引張り強さ σ_z と破断に要する変化 l との関係を示したものである。図よりフュームドシリカの添加とともに、粉体層は延性的になるが、ステアリン酸マグネシウムを添加するとその逆に脆性的に破断するようになることが考察される。この傾向は、Figs. 5, 6に示した他の粉体においても認められた。

このように、添加剤を加えた粉体層の力学的特性変化は、次第に整理される方向に進んでおり、今後その作用機構の解明が期待される。それと同時に、添加剤によって粉体を力学的にコントロールするためには、これらの特性変化を統一的に評価する指針を検討することも、実用上重要になるだろう。例えばFig. 8(a)は、林ら⁹⁾による実験結果をFigs. 5, 6と同じ方式で整理してみた

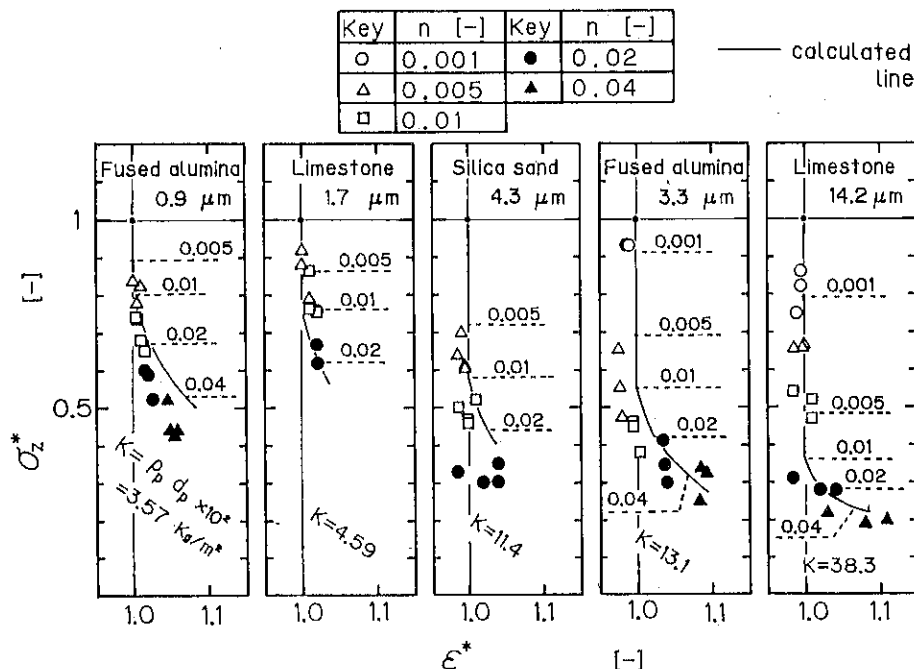


Fig. 5 フュームドシリカによる粉体層の力学的特性変化⁹⁾(type A)
(弊社:コヒテスタにて測定, Figs. 6, 7も同様)

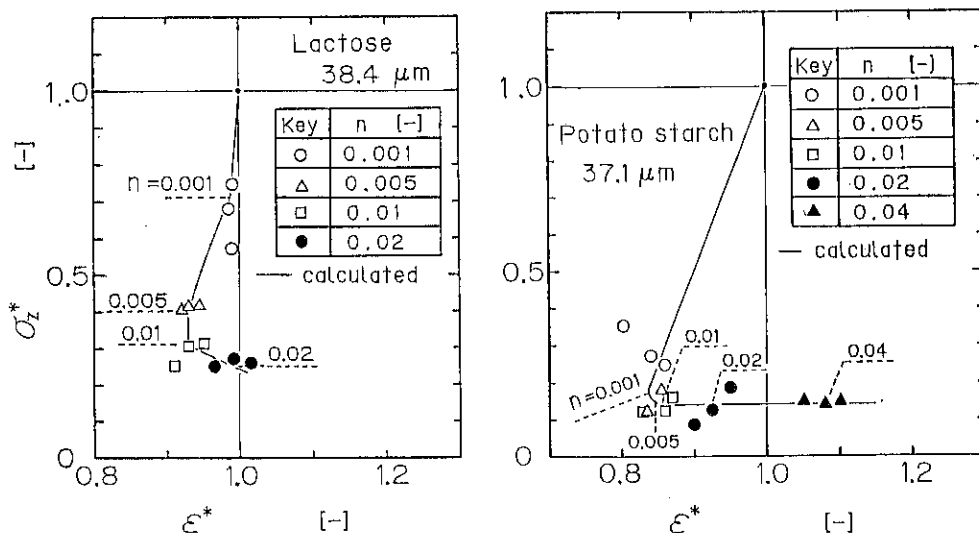


Fig. 8 フュームドシリカによる粉体層の力学的特性変化⁽⁹⁾ (type B)

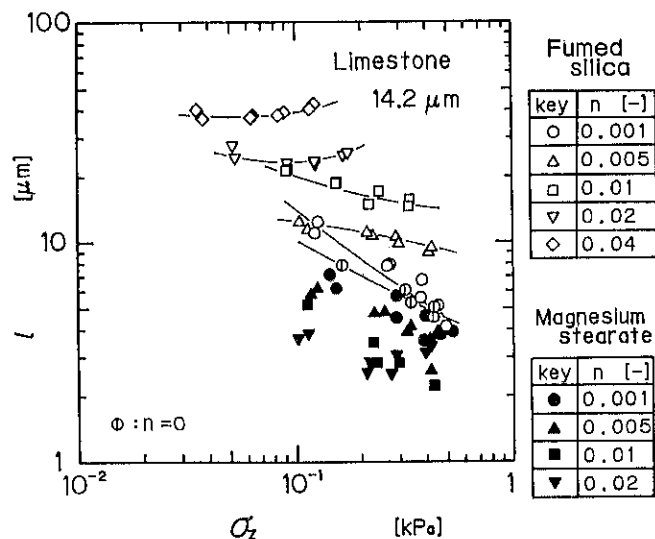


Fig. 7 破断に要する変位 l と引張り強さ σ_z との関係⁽¹⁰⁾
(助剤添加による変化)

ものである。ここでは主剤としてパレイショデンプンを、また添加剤としてフュームドシリカ（平均径 0.012 μm）が用いられている。また Fig. 8 (b)は、Table 1 の二次物性に相当する分散度、圧縮度、安息角に及ぼす添加率の影響をみたものだが、(a)によって特性化した三つのパターンと(b)に示す特性の変化傾向とは良い対応を示していることがわかる。これらの結果は、前述した評価指針を考える上で一つの示唆を与えている。

以上複合粒子の力学的特性評価の一例として、固体添加剤によって表面処理した複合粒子の研究について紹介

した。今後は、これらの結果も参考にして、一般の複合粒子による力学的特性変化のメカニズムの解明、更にはこれらの特性変化を評価する指針の確立といったことが、重要な課題になるだろう。特にメカノフュージョンによって処理した Fig. 1 に示す複合粒子は、Fig. 9 に示すようにその安息角は 0 とみなしてよいほど流動性が向上し、従来の複合粒子の特性の領域を越えると思われるようなドラスチックな変化が生じることから、複合粒子による力学的特性コントロールに大きな可能性を示している。

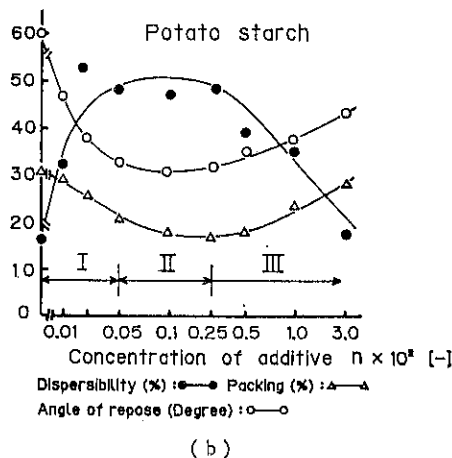
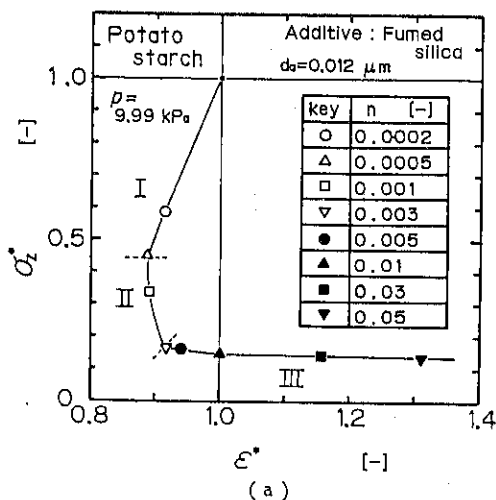


Fig. 8 フュームドシリカ添加による粉体の二次物性変化と筆者らの特性化との関係⁹⁾ (林氏⁹⁾ のデータを使用)

3. 複合粒子の応用とその評価

複合粒子の具体的な応用に関しては、本誌別稿を参照されたい。ここでは、ごく一般的な応用とそのさいに必要な複合粒子の特性評価例について二つ紹介する。

粉体粒子の帯電を利用して、静電粉体塗装、粉体選別、粒子の計測等様々の応用が最近活発に行われているが、それに伴い、粒子複合化による帯電量コントロールも今後重要になるとと思われる。例えば静電複写に用いるトナー粒子は、主に樹脂、着色剤、帯電制御剤などから成る複合粒子であり、帯電制御剤の種類や配合比等を変えることにより、その帯電状態を制御することが可能である。

そこで一例として、Fig. 1 に示した複合粒子と PMM

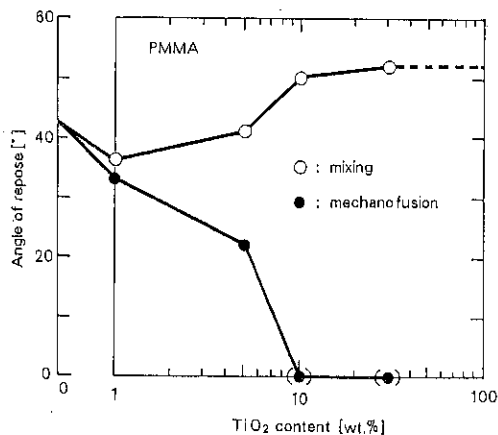


Fig. 9 メカノフュージョンによる複合粒子集合体の安息角の測定結果 (弊社：パウダテストにて測定)

A 原料の帯電量分布を、弊社イースパートアナライザによって測定した結果を、Fig. 10 に示す。この結果より、両者の帯電量分布には大きな変化が見られることから、粒子複合化に伴い、その帯電量もある程度コントロール可能であることがわかる。

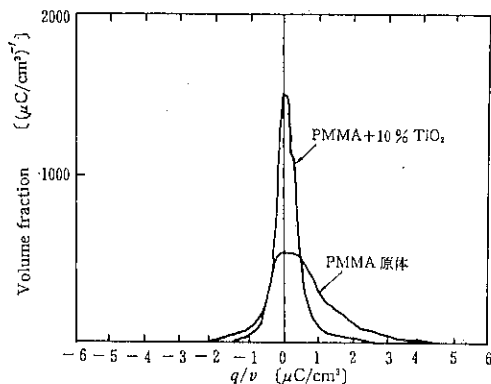


Fig. 10 メカノフュージョンによる複合粒子集合体の帯電量分布測定結果 (弊社：イースパートアナライザにて測定)

また粉体は、その比表面積が極めて大きいため、界面特性が粉体の特性に大きな影響を及ぼすことは広く知られている。そこで一例として、粒子表面に別の微粒子を複合化させる場合を考えると、複合化と同時に、その表面の性質も変えることが可能である。ここでは、界面特性の一つである粉体の媒液に対する濡れ特性を例にとって以下紹介する。

Fig. 11 は、弊社ベネトアナライザを用いて、Fig. 1 に示す複合粒子層への媒液の浸透速度を測定してみたものである。更に Table 2 は、これらのデータを Wash-

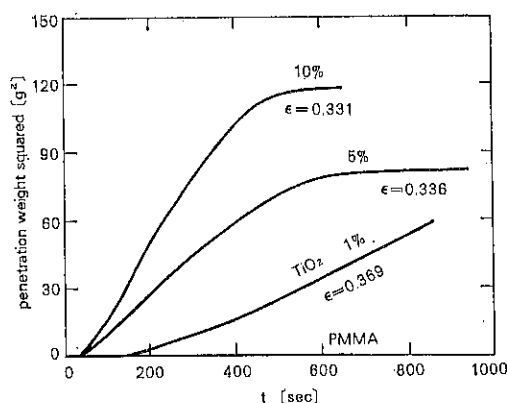


Fig. 11 メカノフュージョンによる複合粒子層の浸透速度の測定結果 (媒液: 水) (弊社: ペネトアナライザにて測定)

Table 2 Fig.11 のデータより接触角の相対比較を行った結果

試料	$\cos \theta$
	$(\cos \theta)_{\text{処理品 1\%}}$
処理品 1%	1
" 5%	1.5
" 10%	3.0

burn の式を利用して、複合粒子の接触角の相対比較を行ってみた結果である。表から明らかなように、二酸化チタン (親水性) の添加とともに粒子は濡れやすくなっている。従って、粒子複合化に伴い、粉体の濡れ特性もコントロール可能であることがわかる。

以上ここでは、複合粒子の帯電量と濡れ特性の測定結果の二つを示したが、実際の複合粒子の評価にあたっては、対象とする利用法に応じて更に様々の特性評価を行う必要がある。

4. おわりに

複合粒子は、単一素材から複合素材への材料科学の流れの中で誕生したものであり、新素材開発に応用する上でポテンシャルの大きい粉体材料と思われる。但し複合化という要素が新たに加わったことで、単一素材の粉体に比べて一段とその特性評価が複雑になることも事実である。しかしこれらの粉体は、例えば力学的特性一つを見ても、従来の粉体と比べてドラスチックな特性変化を示し、このような粉体の特性を研究することによって、更に粉体の特性評価法自体にも大きな進歩が見られるこ

とを期待するものである。その中で本拙稿が、何らかの参考になれば幸いである。

引用文献

- 1) 久保, 神保, 水渡, 高橋, 早川編: 粉体 理論と応用改訂二版, p. 332 (1979) 丸善
- 2) Otsuka, A., K. Iida, K. Danjo and H. Sunada: Chem. Pharm. Bull., **33**, 4054 (1985)
- 3) Hollenbach, A. M., M. Peleg and R. Rufner: Powder Technol., **35**, 51 (1983)
- 4) Peleg, M. and H. Mannheim: Powder Technol., **7**, 45 (1973)
- 5) Hollenbach, A. M., M. Peleg and R. Rufner: J. Food Sci., **47**, 538 (1982)
- 6) 岡田, 平井: 薬学雑誌, **98**, 1385 (1978)
- 7) 弓岡, 幸田, 牧田: 薬剤学, **26**, 127 (1966)
- 8) 林, 笠野, 須原: 薬剤学, **39**, 187 (1979)
- 9) 内藤, 臼田, 加藤, 椿, 神保: 粉体工学会誌, **24**, 455 (1987)
- 10) 内藤, 臼田, 神保: 化学工学論文集, **12**, 495 (1986)
- 11) 神保, 浅川, 曾我, 羽多野, 内山: 材料, **18**, 541 (1969)
- 12) York, P.: Powder Technol., **11**, 197 (1975)
- 13) Steeneken, P. A. M., A. J. J. Woortman, A. H. Gerristen and H. Poort: Powder Technol., **47**, 239 (1986)
- 14) Hirai, Y. and J. Okada: Chem. Pharm. Bull., **30**, 684 (1982)
- 15) 三宅, 定方, 立石, 豊島: 薬学雑誌, **90**, 1107 (1970)
- 16) 林, 川影, 高取: 薬剤学, **37**, 140 (1977)
- 17) 林, 川影, 高取: 病院薬学, **3**, 30 (1977)
- 18) Craik, D. J.: J. Pharm. Pharmacol., **10**, 73 (1958)
- 19) 青木, 小川, 林, 平山: 薬剤学, **27**, 18 (1967)
- 20) Irani, R. R., C. F. Callis and T. Liu: I. E. C., **51**, [10] 1285 (1959)
- 21) 幸保: 薬局, **20**, 589 (1969)
- 22) 幸保: 粉体工学研究会誌, **9**, 182 (1972)
- 23) Nash, J. H., G. G. Leiter and A. P. Johnson: I & EC, Product Research and Development, **4**, 140 (1965)
- 24) 神保: ケミカル・エンジニアリング, [5], 48 (1973)
- 25) Yokoyama, T., K. Urayama, M. Naito, M. Kato and T. Yokoyama: Preprint of the Second Japan-Soviet Symposium on Mechanochemistry, p. 47 (March, 1988, Tokyo)
- 26) 内藤: 産業機械, 5月号 [452], **26** (1988)

複合化技術におけるメカノケミカル現象

仙 名 保*

Mamoru Senna

1. はじめに

微粉体材料に対するニーズは拡大と多様化の一途をたどっている。その中でも、粒子の複合化には、取扱いやすさの改善、機能の付与から、組合せによる全く新しい特性の発現に至るまで、広範な興味と期待が寄せられている。

一方、工業プロセスにおいて、微粉体材料はほとんど常に何らかの機械的応力下に置かれ、メカノケミカル効果の影響を受ける。このとき固体材料、とくにその表面の受ける変化は、材料の物性に直接反映される。

複合化を含む、いわゆる「粒子設計」のニーズを満たすためには、製造時に起こる種々の変化に関して、固体化学と粉体工学に立脚した確固たる知見が不可欠である。本稿では、微粉体材料のうち、最近とくに注目されている複合微粒子の生成にまつわるメカノケミカル効果の役割に関し、とくに固体表面の物理化学的特性の変化に着目して、いくつかの問題点と実例を概説する。

2. 固体化学から見た粒子複合化

粒子の複合化のためには、異なる物質が一体化することが前提であり、このためには、固体と液体・気体、もしくは異種固体との間に何らかの原子間相互作用が働く必要がある。原子間相互作用の大小は、関与する原子のポテンシャルエネルギーに依存して変化する。そのポテンシャルエネルギーは、固体の構造変化に応じて変化する。したがって、機械的エネルギーの付与によって影響を受ける。それゆえ、粒子の複合化におけるメカノケミカル効果の役割を知ることは、それを積極的に利用するかどうかにかかわらず、きわめて重要である。

固体表面の構造を議論するに際しては、そのスケール

の大小に応じて議論すべき観点が全く異なる。すなわち、粒子の大きさに対応した議論においては、粒子間もしくは粒子と別の物体との付着、接着が第一の関心事である。それに対して、結晶学的スケールの議論においては、表面層の格子不整の問題が第一に挙げられる。一方、原子レベルの観察では、表面における吸着、不純物の存在と分布などが重要である。また、固体表面における電子および電荷分布の変化は、固体の特性に決定的な変化を与え、したがって、これらの分布を議論せずに複合微粒子材料を語ることはできない。

材料の固体化学におけるもう一つの重要なポイントは、分布の概念である。すなわち、いずれのスケールの議論においても、それぞれの特性の統計的および場所的（トポケミカル）な分布を知ることが重要である。

3. 破壊に伴う原子間結合の切断

粉砕に伴う固体の破壊は、クラックの発生と伝播によって行われる。その際、固体中に予め存在する構造不整、とりわけイニシャルクラックが大きな役割を果たす。構造不整の密度の低いウィスカーなどが極めて高い機械的強度を示すのはこのためである。

固体の破壊に伴う原子間結合の破壊に際して、関与する結合に関与していた電子がどのように「配分」されるかは、重要である。配分のいかんによって、周囲に存在する安定または活性な分子またはイオン種との反応の促進のされ方が異なるからである。電子対がどちらか一方に偏ればイオンが生成し、均等に配分されればラジカルが生成する。固体の破壊に伴う活性化に関しては、EPRを用いた研究が多い¹⁾。すなわち、結合の破壊によって生成するダングリングボンドやブローンボンドはEPR活性を示すものが多い。このことを利用していわゆる活性点の種類を特定することが可能である²⁾。

機械的エネルギーの付与による結合の切断がさらに広範にわたると、無定形化、相転移や種々の化学反応が引

* 慶応義塾大学理工学部

(〒223 横浜市港北区日吉3の14の1)

Tel. (044) 63-1141

き起こされる。たとえば、炭酸塩や水酸化物の一部は、摩砕などにより分解する⁹⁾。このようなメカノケミカルもしくはトライボケミカル分解反応は、ボールミルなどを用いたオーバーオールな現象としてはつとに知られている。

さらにミクロな観点から、質量分析装置を備えたモデル実験装置により、詳細に検討した例もある⁹⁾。このような研究は、メカノケミカル現象の基礎の解明に大いに寄与している。

固体の機械的処理時に与えられるエネルギーが局部的にせよ仕事関数を越えれば、常温でも電子の放出が起こる。この現象は「エキソ電子放射」と呼ばれ、メカノケミカル効果の指標にも用いられている⁹⁾。また、電子エネルギーが励起されれば、トライボルミネッセンスとして、蛍光が観察され、このことが、クラック先端の温度の推定などにも利用されている⁹⁾。

以上のような、固体表面における化学結合の破壊や電磁波の放射の定性的な説明は、すでに古典的ともいえる「マグマプラズマモデル」によって行うことができる⁹⁾。同モデルはまた、メカノケミカル反応および活性化、緩和過程などをもある程度よく説明できる。メカノケミカル活性状態は、緩和によって次第に散逸するので、議論には時間スケールが必要である。

4. 固体表面におけるトライボケミカル反応

前節に述べたように、固体に対する機械的応力の付与は、表面に種々の励起状態を発生させるので、微粉砕などの応力印加時に周囲に反応性の物質が存在する場合、新しい化学結合の生成も促す。これらの現象はトライボケミカル収着、トライボケミカル反応などに分類され、いずれも複合微粒子材料の生成に重要な役割を果たす。

このうち、固体と気体との相互作用においては、吸着または吸蔵の促進がよく知られている。このような「トライボケミカル収着」は、それ自体、触媒反応における重要な現象である。トライボケミカル収着については、とくに金属と各種ガスとの組合せに関する研究例が多い⁸⁾。ニッケルへのCOの収着とそれに伴う反応はHeinickeらによって詳細に検討されている⁹⁾。また、SiCと各種気体との相互作用の報告例も多い¹⁰⁾。

類似の例は、粉砕時における助剤などの添加物と被粉砕物との反応にも見られる。すなわち、本来粉砕のエネルギー効率の向上をねらいとして添加される粉砕助剤は、被粉砕物表面にトライボケミカル収着またはトライボケミカル反応を起こし、このことを利用して、表面改

質を行うこともできる¹¹⁾。

また、窒素雰囲気中でチタンやジルコニウムなどの金属粉体を摩砕すると、単なる加熱反応に必要な700°Cよりはるかに低い温度で有意な窒化が起こる¹²⁾。このようなトライボケミカル窒化によって得られた窒化物は、粒径、結晶相の種類と割合、窒化物の組成や分布など、多くの面で加熱生成物と異なる。単なる加熱とトライボケミカル反応による窒化機構の差異を、Fig. 1に模式的に示す。すなわち、単なる加熱では、表面にTiN相、その内側にTi₂N相が層状に生成し、出発物のα-Ti相にはかなりの窒素が固溶する。これに対して、トライボケミカル条件の下では、生成物相の核生成が促進されると共に、窒化物層の剝離が繰り返行われる。その結果、微細なTiN相がα-Ti相中に分散した組織となり、Ti₂N相の生成は見られない。また、α-Ti相への窒素の固溶も、単なる加熱の場合に比較して少ない。

このように、メカノケミカル法によって製造された複合粒子は、その構造や組成の分布が熱的に製造されたものと大いに異なる。構造不整化が粒子の内部にまで及ぶようになると、無定形化や相転移などが起こる¹³⁾。

5. トライボケミカル固相反応

いわゆる混合粉砕によって、固体反応が起こる例は数多く知られている。すなわち、金属間では、メカニカルアロイの生成¹⁴⁾が多く報告されている。メカニカルアロイの分野では、無定形化と合金化との競合による順序の違いなどに、基礎および応用の両面からの興味が持たれている。

無機物の混合摩砕によってイオン交換が起こる例は、シリカ-アルミナ触媒に関連した研究が知られている¹⁵⁾。酸化鉄と酸化亜鉛の混合粉砕から亜鉛フェライトを得られることも報告されている¹⁶⁾。また、酸化鉛と硫黄の混合摩砕から硫化鉛が生成する¹⁷⁾。Longoらは、最近、2種類の含水塩化物と炭酸ナトリウムの混合摩砕により、結晶性の良好な、ドロマイトなどの複合炭酸塩を得ている¹⁸⁾。この際、水の役割の重要性が指摘されている。

アルカリ金属の、テトラヒドロボレートと金属塩化物とからのジボランの合成もトライボケミカルな手法で行われる。たとえば、1モルのSnCl₂と2モルのLiBH₄との混合物を2h混合摩砕することにより、90%の収率でSn(BH₄)₂が生成した¹⁹⁾。

有機物間には、分子単位での分散がより容易に行われるため、たとえば、アスピリン、グリセオフルビンなど多くの薬剤を微結晶性セルロースと混合摩砕すると薬剤

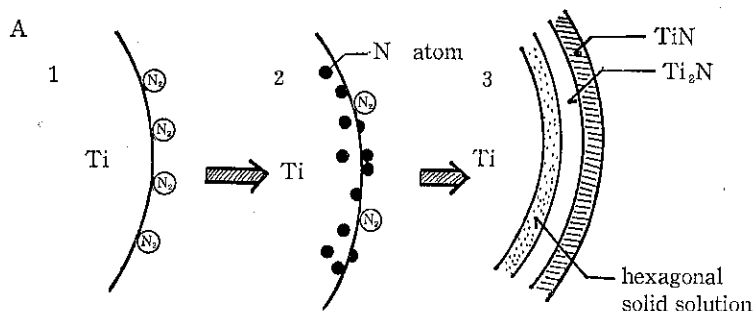


Fig. 1 A: 通常の加熱による Ti の窒化過程

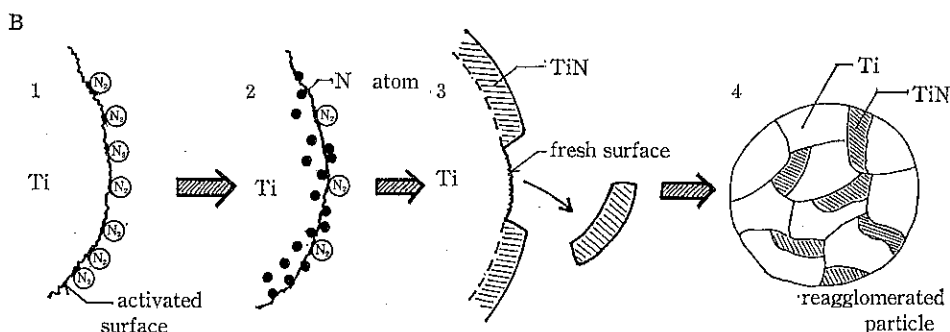


Fig. 1 B: トライボケミカル反応による窒化過程

結晶は容易に無定形化する²⁰⁾。シクロデキストリンなどの混合粉碎では、薬剤の包接化²¹⁾も起こる。また、ポリビニルピロリドンとトリメトプリームとの混合摩擦により、両者間に強い水素結合が生成することも確かめられている²²⁾。

6. 粒子設計への応用

機械的応力の付加による粒子表面近傍の局部的溶融、軟化などが起こる場合には、直接的な化学反応ではないが、他の微粒子による被覆、コーティングなどを行わせることもできる。この点に関しては現象、操作の両面から多くの解説^{23), 24)}がある。ただし、核粒子と被覆粒子との接着機構などについての基礎的解明は今後の課題として残されている。

いずれにせよ、メカノケミカル現象により、固体表面に起こる励起状態は、原子レベルから粒子レベルに至る種々のスケールにおいて、微粒子の複合化に利用可能である。これらの方法を実際の材料の調製や粒子設計に用いるためには、メカノケミカル現象に特有な面を十分理解しておく必要がある。

その第一は、固体表面もしくはバルクの、少なくとも一部はエネルギー的に励起状態にあることである。この励起状態は緩和によって失われる運命にあるから、有効に利用するためには、時間のファクターを十分考慮する

必要がある。また、このような固体の励起は、本質的には温度依存性が全くないか少ない¹⁰⁾。ただし、実際の固体の処理過程においては、いろいろな意味での温度依存性が発生することも事実である¹²⁾。

第二に、メカノケミカル過程は表面のミクロな変形ないしは構造の破壊を伴うことに注意すべきである²⁵⁾。このことにより、粒子の表面のみでなく、深さ方向をも考慮した表面複合化なども行いうる。このことは、トライボケミカル反応が、粒子の微細化とある程度並行して進行することとも関係して、技術的に大いに考慮すべき特色である。

第三に、メカノケミカル操作、とりわけ、混合粉碎操作では、試料のきわめて綿密な混合を促すことができる。乾式粉碎においては、凝集の問題が常に深刻であるが、混合粉碎時に得られる凝集粒子は、両成分が結晶子の単位で複雑に入り込んだ、すなわち、きわめて良好に混合された混合物であることが多く、後の加熱による固相反応における核生成を容易にする²⁶⁾。これらの特徴を考慮し、メカノケミカル法と他の手法との差異を巧みに活用すれば、上述した種々のスケールにおける微粒子材料の複合化を行わせることが可能である。

7. おわりに

微粒子の形態を有する新材料の合成もしくは改質・複

合化に当たっては、化学組成と結晶学的形態と構造、および粒子形態や凝集性など、広く固体化学から粉体工学にまたがる知見が不可欠である。また、新しい手法の開発に当たっては、有機物を含めた出発物質の選択、機械的エネルギーと超音波を含めた電磁波によるエネルギーの利用など、多くの可能性を再考すべきである。

引用文献

- 1) Kretzschmar, U. K.; Ebert, I.; Steinike, U.; Hennig, H.-P.: *Cryst. Res. Technol.*, **1981**, **16**, 949, *ibid.*, **17**, 257, (1982)
- 2) Steinicke, U.; Hennig, H.-P.; Richter-Mendau, J.; Kretzschmar, U.: *Cryst. Res. Technol.*, **17**, 1585, (1982)
- 3) Mendelovici, E.; Yariv, S.: *Thermochim. Acta*, **36**, 25, (1980)
- 4) Fox, P. G.; Soria-Ruiz, J.: *Proc. Roy. Soc.*, **1975**, **A341**, 537.
- 5) Tamai, Y.; Mori, S.: *Z. anorg. allgem. Chem.* **475**, 221, (1981)
- 6) Kurten, H.; Rumph, H.: *Chem.-Ing.-Tech.*, **3**, 331, (1966)
- 7) Thiessen, P. A., Meyer, K.; Heinicke, G.: *Abh. dtsh. Akad. Wiss. Kl. Chem. Geol. u. Biol.*, Nr. 1, p. 16, (1966)
- 8) Butjagin, P. J.; *Chem. Techn.*, **25**, 259, (1973)
- 9) Heinicke, G.; Sigrist, K.: *Z. Chem.*, **6**, 291, (1966)
- 10) Heinicke, G.; Sigrist, K.: *ibid.*, **11**, 226, (1971)
- 11) 今村昭嗣, 高山吉永, 高橋正明, 仙名 保: *粉体工学学会誌*, **24**, 6, (1987)
- 12) Senna, M.; Okamoto, K.: *Proc. 11. Internat. Symp. Reactivity of Solids* (1988, Princeton), in press.
- 13) Ikeya, T.; Senna, M.: *J. Mat. Sci.*, **22**, 2497, (1987)
- 14) Weeber, A. W., Bakker, H.: *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **157**, 221, (1988)
- 15) 白崎高保, 落合康額, 村中健太郎, *工化*, **71**, 1363 (1968)
- 16) Lefelshtel, N.; Nadiv, S.; Lin, I. J.; Zimmels, Y.: *Powder Technol.*, **26**, 211, (1978)
- 17) Lin, I. J.; Somasundaran, P.: *Powder Technol.*, **6**, 171, (1972)
- 18) Longo, J. M. et. al. *Proc. 11. Internat. Symp. Reactivity of Solids* (1988, Princeton), in press.
- 19) Volkov, V., et. al.: *Proc. 2. Japan-Soviet Symp. Mechanochem.* (Jimbo, G. et al eds.) *Soc. Powder Technol. Jpn.*, 1988, p. 237.
- 20) 仲井由宣, *粉体工学学会誌*, **18**, 473, 1977.
- 21) Yamamoto, K.; Nakai, Y.: *Proc. 2. Japan-Soviet Symp. Mechanochem.* (Jimbo, G. et al eds.) *Soc. Powder Technol. Jpn.*, 1988, p. 189.
- 22) Zerlia, T. et. al. *Proc. 11. Internat. Symp. Reactivity of Solids* (1988, Princeton), in press.
- 23) 本田宏隆, 小石真純, *粉碎*, **32**, 98, 1988.
- 24) Yokoyama, Tohei, Urayama, K.; Naito, M.; Kato, M.; Yokoyama Toyokazu, *KONA*, **5**, 59, (1987).
- 25) Senna, M.; Schönert, K.: *Powder Technol.*, **32**, 217, (1982).
- 26) Senna, M.; Kuno, H.: *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 492, (1973).

傾斜組成制御による焼結材料の複合機能化[†]

渡辺 龍三*

1. はじめに

実用材料はさまざまな変化に富んだ環境下で使用される。材料全体が均質環境下に置かれることはまれであり、しばしば材料の一面が激しい腐食性のガスにさらされたり、強い摩耗を受けたり、超高温ガスで強熱される。そのような場合には、たとえば、表面処理や被覆処理を施して耐熱や耐食性を付与したりあるいは異種材料を張合わせるなどがよく行なわれる対策である。しかし、材料なり部材なりの表と裏では、条件に極端な落差があるときには、従来の方法では応じきれないケースがでてくる。たとえば傾斜機能材料プロジェクト^{*)}発足のきっかけとなった滑走して空に舞い上がる新しいタイプの宇宙往還機の機体材料に要求される表面温度2,000 K、温度落差1,000 Kの条件を満たし、しかも低温側は十分な靱性を有する材料を既存技術で実現することは極めて難しい。そこで生れたのが傾斜組成制御の考え方であ

る。すなわち材料の経験する環境落差あるいは使用条件に応じて連続的に組成を変化させる。たとえば高温側には耐熱セラミックスを配し、一方低温靱性を受けもつ側には金属材料を配して、両者の間の組成分布を熱応力が最小になるように制御する¹⁾。Table 1 に傾斜化技術をハイブリッド化技術と、現状における複合材料技術と比較して示す。

このような傾斜組成制御の考え方は上記の熱応力緩和型の耐熱性付与の目的だけではなく、電気的および磁気的、光学的機能などを使用条件に応じて複合化したいときにも応用できる。予想される応用分野については他報文²⁾を参照されたい。ここでは熱応力緩和型の耐熱材料に話題を限定し、また、いくつかの作製ルートのうち粒子配列—焼結技術による作製について述べる。

2. 材料開発目標

当面の目標は、航空宇宙技術者の想定する宇宙往還機

Table 1 複合化を指向した各種果料作製技術

	ハイブリッド材料技術	傾 斜 化 技 術	複 合 材 料 技 術
設 計 思 想	分子・原子レベルの複合化	使用環境、機能に適応するための計算機援用化	素材の優性性質の相乗化
組 織 制 御 領 域	1 Å~0.1 μ	100 Å~10 mm	0.1 μ~1 m
結 合 形 態	分子間力	分子間力／化学結合／物理結合	化学結合／物理結合
組織の一様性	ミクロ	均質／不均質	不均質
	マクロ	均質	不均質（連続組織分布）
機 能 の 一 様 性	一様	傾斜	一様

* 東北大学工学部 材料加工学科
(〒980 仙台市荒巻字青葉)
Tel. (022) 222-1800

† 昭和63~65年、科学技術振興調整費「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発のための基盤技術に関する研究」

の機体材料およびエンジン材料に要求される厚さ1~10 mmで表面最高温度が2,000 K、温度落差1,000 Kに耐える材料の開発である。Table 2 に本開発目標を示す。

Table 2 傾斜機能材料の開発目標

目 標 レベル	厚さ 1 mm～厚さ 10 mm 表面温度 2,000 K 温度落差 1,000 K	
現 状	(スペースシャトル主エンジン) 厚さ 1 mm, 表面温度 800 K, 温度落差 300 K (ガスタービンエンジン) 厚さ 1 mm, 表面温度 1,400 K, 温度落差 500 K	(スペースシャトル断熱タイル) 厚さ 100 mm, 表面温度 1,600 K, 温度落差 1,600 K

3. 粒子配列・焼結技術

傾斜機能材料の作製技術として現在有望であると考えられるのは、各種気相析出技術、溶射技術、自己発熱反応技術および粒子配列・焼結技術である。それぞれ組成および組織制御およびサンプル厚さの制御において特徴を有しているが、ここで述べる粒子配列・焼結技術は比較的厚さの大きい傾斜機能材料の作製技術と見なされる²⁾。また、その技術の基礎は現行の粉末冶金およびセラミックス工学における諸要素技術に求められる。

(1) 原料素材の選択

当面の課題である熱応力緩和型の超耐熱材料の作製ということになると、高温側には耐熱セラミックス、低温側には金属材料あるいはプラスチックという組合せがまず考えられる。金属材料を強化しセラミックスの靱性を改善するためにウイスカを分散させる必要もある。したがって金属粉、セラミックス粉、プラスチック粉および各種ウイスカなどが原料素材となる。例をあげれば、金属粉としては Al 合金や Ti 合金粉のような軽量高強度金属粉およびスーパーアロイや Mo 合金粉のような耐熱合金粉、一方セラミックスは、各種酸化物や窒化物、炭化物粉末およびウイスカなどである。

(2) 作製プロセスと制御領域のサイズ

原料粉を調合してよく混合し、流動性の調整を行ない、あらかじめ定められた組成分布にしたがって押型内に積層充填あるいは連続組成制御充填する。ついで圧縮成形したのち成形体を焼結する。組織は原料粉のサイズや焼結条件により制御する。これは最も単純なプロセスであり、より精密な制御をするためには、粉末処理、充填、成形の焼結の各技術に工夫をこらす必要がある。Fig. 1 に最も単純な作製プロセスを示す。各ステップ、特に充填と焼結に多くのバリエーションがあり得る。

粒子法による組成の制御領域サイズは、第一に原料粉の粒径に依存する。原料粉の粒径が小さいほど制御領域

サイズは小さくなる。また充填配列の精密さに制御領域サイズは依存する。積層充填の場合には組成制御サイズはせいぜい、0.5～1 mm 程度であり、しかも厚さ方向にしか制御できない。組成分布をさらに微細に制御するには、噴射ノズルやディスペンサーを用いて供給量および供給位置を精密制御する方法の開発が必要である。

Table 3 に組成制御領域のサイズを原料粉末粒径を単位にして概念的に示した。

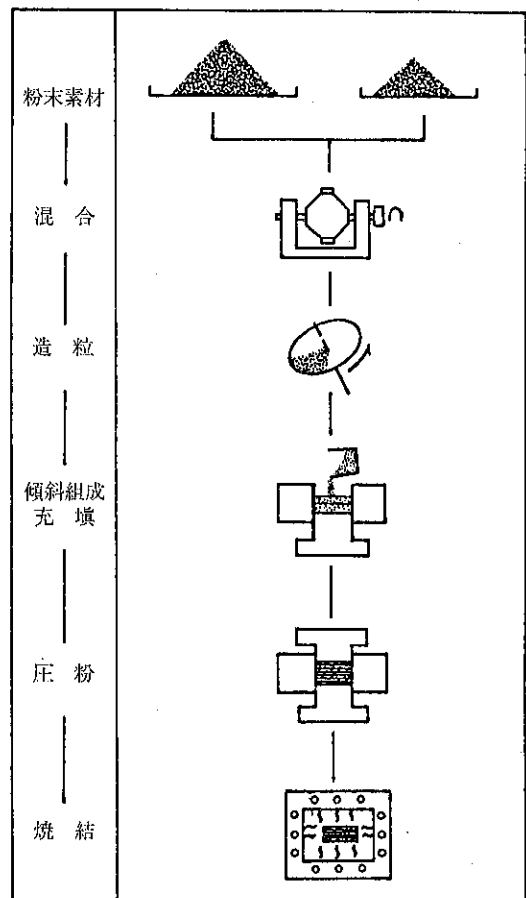


Fig. 1 粒子配列—焼結法による傾斜機能材料の作製模式図

Table 3 粒子配列法による組成制御領域サイズ

制 御	単分散粒子 (粒径 d)	多分散粒子 (平均粒径 $\bar{d}$)	サ イ ズ
超マイクロ制御	$\bar{d}$	$\bar{d}$	数 μm オーダー
マイクロ制御	$10\bar{d}$	$10\bar{d}$	0.1 mm オーダー
マクロ制御	$100\bar{d}$	$100\bar{d}$	1mm ~ 10 mm

(3) 異積粉末間の焼結のバランス

たがいに性状の異なる粉末を混合して傾斜組成充填し、圧密ののち焼結する場合に問題となるのは金属およびセラミックス粉の焼結のバランスである。健全な傾斜機能材料を得るためには、両種の粉末が同じような温度範囲で同等の焼結収縮を示すことが条件となる。混合比率によって焼結収縮量に大きな差がある場合には、傾斜組成制御体は大きくひずんだものになってしまう。極端に差が大きい場合にはき裂が生ずる恐れもある。一般には金属粉よりセラミックス粉の方焼結温度は高いので、通常の方法で焼結する場合には易焼結性のセラミックス

粉を用いる必要がある。Fig. 2, (a)および(b)にジルコニアセラミックスとMo系における焼結収縮と温度との関係を両粉末の混合比率をパラメータにして示す。Fig. 2 (a)の焼結条件でもき裂のない焼結体は得られるが、形状はひずんでいる。一方、Fig. 2 (b)に示したように、焼結のバランスが良好な場合には、グリーンコンパクトと焼結体との形の相似性はよい。焼結のバランスは、原料粉のサイズや混合条件、添加物、圧力付加などにより調節される。

4. 組成分布設計

実際の使用環境に応じた組成分布の設計については、

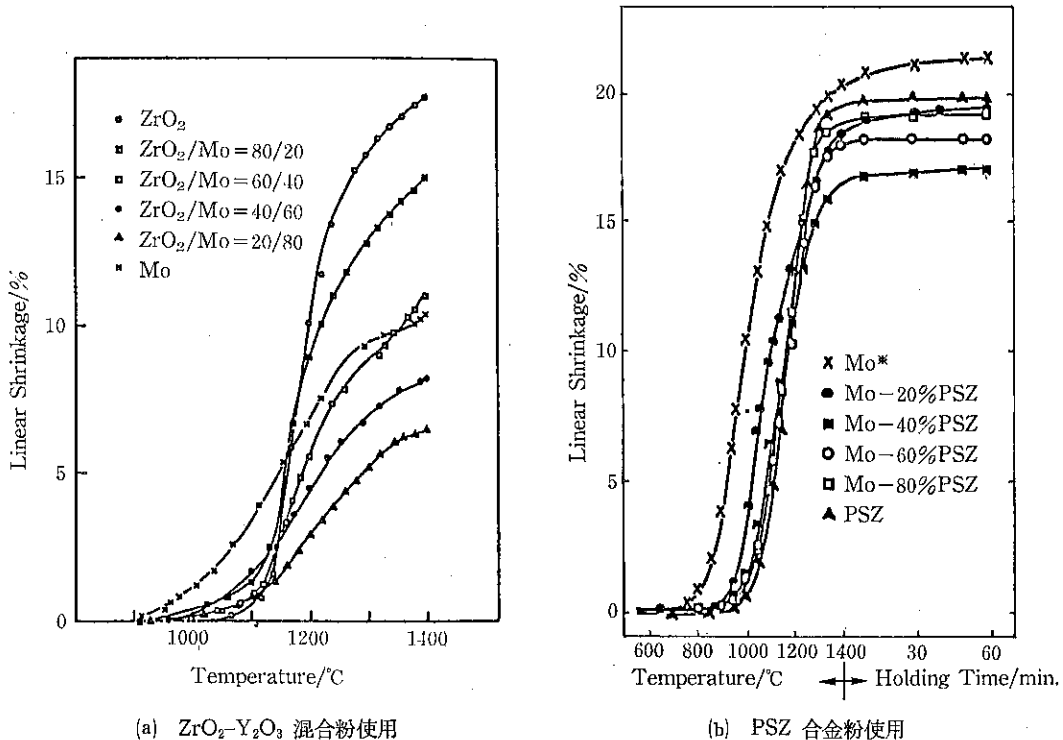


Fig. 2 ジルコニア-Mo 系混合粉末の焼結挙動の混合比率による変動
(Mo への Ni 添加量は 0.1~0.4 mass %)

航空宇宙研究所を中心としたグループによって研究されている。熱応力緩和のための最適組成分布を求めるためには、機械的性質および熱物性値に関するデータが必要であり、現在、種々の作製ルートについての基礎データの集積が行われている。一方、粒子法による傾斜機能材料の作製においては、本方法が高温焼結プロセスを経るために、とくに焼結後の冷却時における熱応力の発生が問題になる。つまり、金属粉とセラミックス粉の傾斜組成充填体を焼結して緻密な焼結体を得たとしても、焼結温度から室温まで冷却する途中で熱応力が発生し焼結体内部にき裂が発生する恐れがある。事実、単純に配合比率を変えていったような成形体にはしばしば表面き裂が観察される。したがって健全な焼結傾斜組成制御体を得るには、焼結温度から冷却したときに発生する熱応力を十分に低く抑えるように組成分布を決めてやる必要がある。そのための指針を得るために金属とセラミックスの間に組成に傾斜をつけた中間層を導入した複合モデルについて有限要素法による熱応力の解析を行った⁹⁾ 結果は次の通りである。(1) 傾斜組成制御層の組成分割は細かいほど、すなわちより滑らかに組成制御するほど熱応力分布は滑らかになる。しかし、熱応力の最大値は分割の細かさにそれほど依存しない。(2) 傾斜組成制御層の厚さが大きくなるほど熱応力は軽減されるが、その効果はある程度以上の厚さでは飽和する。(3) 熱応力の大きさや分布形態は組成分布形態に強く依存する。熱応力を最小化するための最適組成分布が存在する。

5. 混合比率と諸物性値の関係

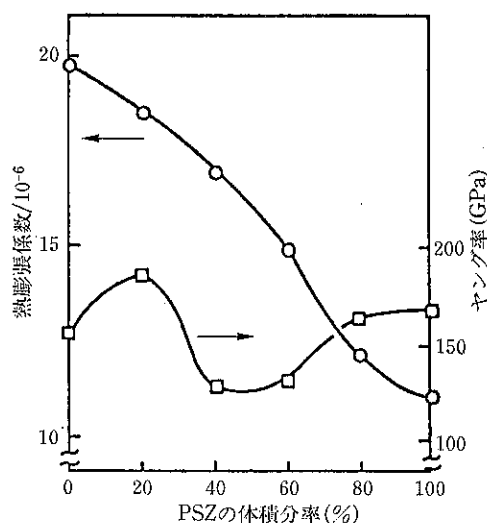


Fig. 3 PSZ/ステンレス鋼系焼結体における弾性率および熱膨張係数との組成との関係

熱応力緩和のための設計には金属/セラミックス混合物の弾性率をはじめとする機械的性質および熱物性に関するデータが必要である。Fig. 3に1例としてPSZ(部分安定化ジルコニア) ステンレス鋼系焼結体における熱膨張係数およびヤング率とPSZの体積分率の関係を示す。Fig. 4に同じく曲げ強度についての関係を示す。

6. 最適組成分布をもつ傾斜材

以上に述べた原則に従って円柱形の傾斜組成制御体を試作した。Fig. 5に傾斜組成制御層の組織を示す。円柱形焼結体より切り出した曲げ試験片と本試料の曲げ試験結果をFig. 4に記入した。傾斜組成制御体の破壊強度は曲げ強さと組成との関係曲線における最小値と同程度でありほぼ同じ組成の個所で破壊している。

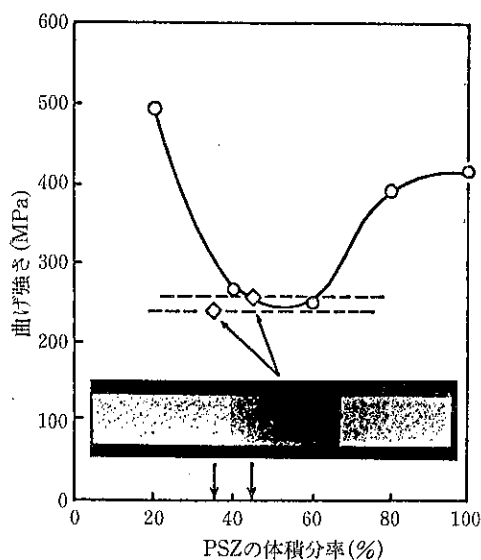


Fig. 4 PSZ/鋼系焼結体における曲げ強度と組成との関係 (傾斜材の曲げ強度も破壊個所の組成を示して記入した)

7. おわりに

現在得られている粒子配列法による傾斜機能材料は、ジルコニアセラミックスと数種の金属との組合せで、形状も単純であり、組成制御も段階状でしかも一方向にのみ組成を変動させたものである。金属とセラミックスの組合せの多様化、形状の複雑化、組成制御の微細化および3次元的組成制御を可能にするためには、粉末充填配列技術や新しい焼結技術の開発が必要となろう。

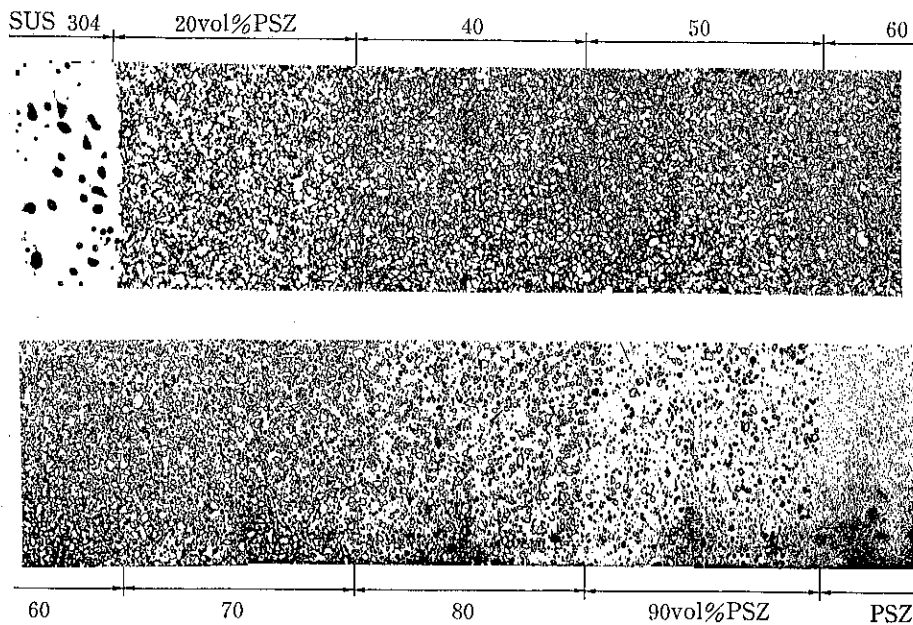


Fig. 5 傾斜組成制御焼結体の組成(PSZ/SUS304系)

参考文献

- 1) 新野正之, 平井敏雄, 渡辺龍三: 日本複合材料学会誌13, 257, (1987).
- 2) 新野正之: 機能材料7, 31, (1987).
- 3) 川崎亮, 渡辺龍三: 日本金属学会誌 51, 525, (1987).

特許一言メモ No. 100

——特許庁の事務機械化拡大——

特許庁では、ペーパーレス計画の一環で発送事務機械化システムを昭和62年10月より稼働しているが、昭和63年10月より対象を拡大した。従来の手書き書類（謄本）が機械処理によって作成されることになる。

発送事務機械化システムとは、各部署で行われていた起案を電子化してデータファイル化し、そのデータを用いて発送書類の仕分け、合送目録の作成、宛名書きなどの作業を処理するシステムのこと。

1. 昭和62年の機械化実施
出願番号通知、公告決定、拒絶、登録の査定、出願無効処分など
2. 昭和63年の機械化実施拒絶・登録の査定、出願無効処分などの手書き分、拒絶理由通知書、補正却下の決定、審査官起案の各種通知書・指令書・命令書・勧告書、方式補正指令書など。

(S 63. 12. 10特許情報 NEWS より)

(特許室)

金属粉のメカノフュージョン処理による効果

丹 野 浩 一*

Koichi Tanno

1. ま え が き

セラミックスは耐熱性、耐摩耗性、高硬度など他の材料に見られない優位性を持つ反面、化学結合や結晶構造など本質に起因する機械的・熱的脆弱性のため機械的強度や安全性が要求される耐熱部品や耐摩耗部品としての使用には限界がある。この点を改善するものとして、これまで粒子分散型のサーメットや金属／セラミックス系複合材および接合材などがあり高剛化に寄与してきたが耐熱温度は1,200～1,300℃が限界といわれている。最近ではセラミックス／セラミックス繊維強化型複合材でモノリシック・セラミックスに比べ靱性に富んだ耐熱材料の研究成果などが報告されているが、材料として具現化するまでには至っていないようである。

しかし、耐熱材料などに求められる耐熱温度や耐摩耗性は、新技術の急激な進歩によって近年著しく上昇してきているうえ、温度環境も複雑になっている。たとえば、軽薄短小の時代にあつて耐摩耗部品も小型薄肉で高靱性且つ高強度のものが望まれているし、耐熱材料についても単に耐熱温度のみならず繰り返し熱環境にさらされるなど苛酷な状態におかれるケースが増えてきており、従来の接合材では充分対応しきれていないといえない。そのため、高靱性と熱衝撃に強く高耐熱性を兼ね備えた材料の開発が望まれている。

近年の耐熱・耐摩材料の研究動向をみると、微細組織制御を行うことによって高靱性化や疲労特性の向上を計る高合金耐熱材料の開発や接合方法を工夫したセラミックス／金属あるいはセラミックス相互の複合耐熱材料の開発などがある。特色あるものでは金属／セラミックス間に組成の勾配を与えて接合界面での熱応力を緩和しようとする傾斜組成材料があり、現在混合粉法や薄膜法など多様な方法で試行されているところで、その成果が注

目されている。

一方、粒子自体を複合化しそれ自体に新しい機能を持たせた機能性複合粒子が開発され、一部実用化もなされているがこれらの大部分は高分子と他の物質を組み合わせたものが大部分であつて金属／セラミックス、セラミックス／セラミックスなどのように粒子が硬いものについては、複合粒子が作成しにくく実施例が少ない。しかし、配合比の異なる金属／セラミックスあるいはセラミックス同志の複合粒子を作成することができれば微細組織でしかも均一な耐熱材料となるし、また傾斜組成材料への応用も可能となろう。しかも界面制御が自由に行うことができれば電子的な機能を有する粉末も期待できる。

著者は、金属粉末粒子の組織制御の技術と複合粒子作製の技術を併用することによって従来のものより特性の向上した熱応力緩和型の耐熱材料や耐摩耗材料を開発する目的で、これまで新しい製法に基づく超急冷アトマイズ粉の製造研究を行い、また最近複合粒子の研究に着手した。その結果実験室規模ながら超急冷高合金粉末粒子の製造に成功し、さらにその粒子とセラミックス粒子との複合粒子を試みたところ良好な複合粒子を作製でき、その焼結体も組織学的には有効な複合体ができたので粒子の核となるアトマイズ粉末の特性と複合粒子の組織学的検討について紹介する。

2. 高純度超急冷微細金属粉の特性

はじめに複合粒子の核となる超急冷高合金微細粉末について簡単にふれる。金属合金系耐熱材料の特性向上は金属組成のほか組織が微細均一で緻密であることが重要である。溶製法による従来の金属合金系耐熱材料は、凝固過程で組成の偏析が生じ疲労特性などの低下の原因となる。そのため、凝固を瞬間的に行ういわゆる急冷凝固法によって結晶粒の成長を阻止し偏析をなくすることが必要であり、これを実現するものとして超急冷アトマイズで作成された粉末微細組織をもつ粉末を成形して微細均

* 宮城工業高等専門学校・材料工学科
(〒981-12 名取市愛島塩手野田山48)
Tel. (022) 384-2171

一組織の材料の開発研究が行われ、実に多様な製法がこれまで開発されている。

このうち、新しいアトマイズ製法として開発したC・R・P法（加熱・冷却＝系統回転急冷法）は、溶湯をるつぽ下部のノズルから遠心噴霧し、さらに射出溶滴をその外周で回転する冷却ディスクに衝突させて微粉化を促進するとともに、冷却効率を高め、急冷で微細組織を有する高純度微粉末を製造しようとするものである。るつぽおよびディスクの回転速度は、いずれも10,000 rpmまで可変可能であり、しかも可逆回転させることができる。

一般にアトマイズ粉に要求される要件は次のようである。すなわち

- 1) 微細結晶粒であること
- 2) 粒子サイズが小さいこと
- 3) 粒度分布が狭いこと

4) 高純度であること

5) 必要によっては粒子形状が球形であること

6) 粒子密度が大きいこと

などがあげられる。これら諸項を満足する粉末の実現を目指して本法で作成された粉末粒子の特性を紹介する。平均粒子径および粒度分布は、回転速度と累積重量比の関係を示すFig. 1からわかるように、回転速度の増加に伴い著しく減少する傾向にある。また本法の各種金属への適応性を調べるため種々の合金について射出実験を行い、るつぽ・冷却ディスク共に10,000 rpmの場合に得られた累積粒度分布をFig. 2に示す。粒度分布は、他のアトマイズ法に比べ狭く、平均粒子径も遠心法の類では最も小さくなっており、Pb-Snの場合にはこの種の規模のものでは最も小さい約38 μ mのものが得られた。材料組成の違いによって異っているが、これは合金

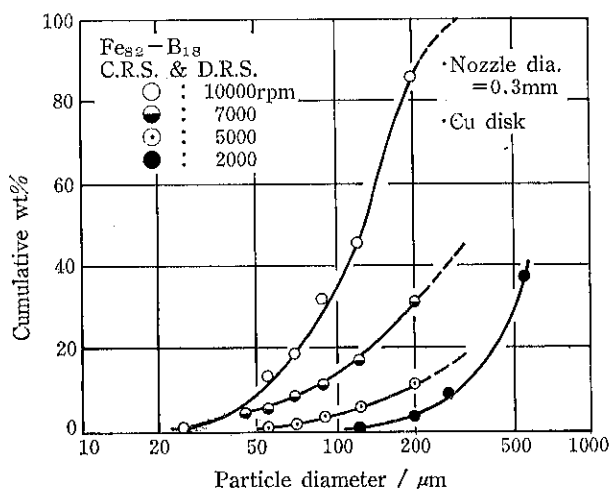


Fig. 1 回転速度と累積重量比の関係

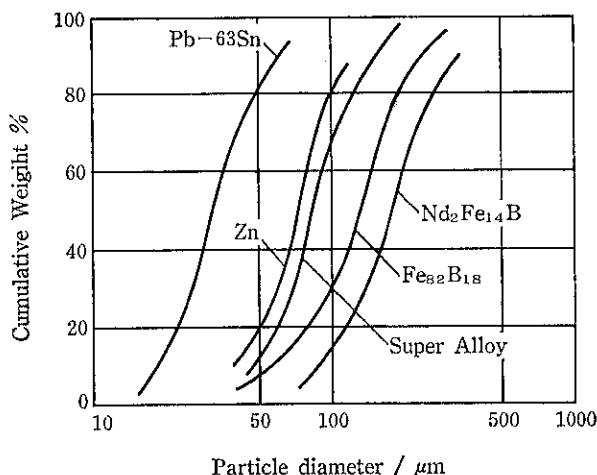


Fig. 2 各種材料の累積重量分布

溶湯のもつ粘性，表面張力あるいはディスクと溶滴とのぬれによるものであり現在検討を加えている。粉末粒子の形状は，Fig. 3 に示す2・3例のようにいずれもおもに球状を呈している。丸み度は，Table 1 にみるように表面張力の関係から粒子径が小さくなる程大きくなる傾向にある。ただし，丸み度が2.30，3.60のものは，質

量が大きく飛程が長く装置壁に未凝固のまま衝突しフレーク状となったものであり本質的なものではない。また，断面組織を観察して結果 $\text{Fe}_{92}\text{-B}_{18}$ では非晶質粉末も含まれるが，概ね微細で均質な組織を呈しており，また粒内に空けきも見られず密度の高い粉末が得られている。組織例を Fig. 4 に示す。

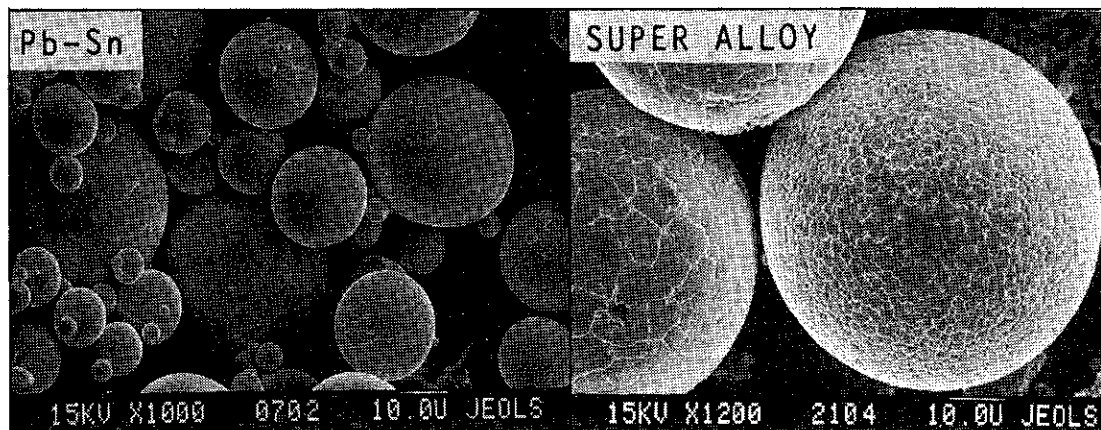


Fig. 3 C.R.P 法によるアトマイズ粒子の形状

Table 1 平均粒子径と SFR の関係

SFR	1.01	1.04	1.13	1.30	2.30	3.60
Image						

disk material	mean particle diameter				
	127.0 μm	89.5 μm	68.5 μm	48.5 μm	34.5 μm
graphite disk	1.05	1.04	1.03	1.03	1.02
Cu disk	1.08	1.02	1.05	1.04	1.02

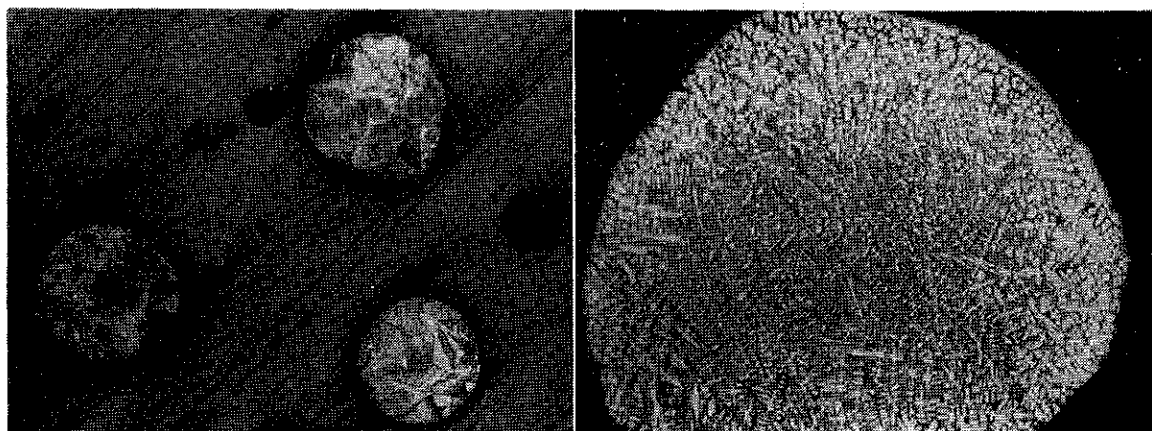


Fig. 4 C.R.P 法によるアトマイズ粒子の急冷組織

以上のように本法で実験室規模ながら微細組織で高純度かつ球形微細粉末など粒子特性に優れた超急冷高合金粉末を作成できることを紹介したが、これについては現在、磁化特性や加工特性など応用分野について研究中である。このように優れた特性を有する粉末の機能を更に向上させた材料を開発する目的で、金属/セラミックス系複合粉末を調整し、その焼結性を調べた。

2-1 複合粉末粒子の調整

ここでは基礎研究として水アトマイズ法で作製された SUS316L 粉を核粒子として使用し、付着粒子としては耐熱材料や耐摩耗材料とした場合に応力緩和効果も期待できる PSZ ($3Y-ZrO_2$) を使用した結果について示す。粉末の平均粒子径は SUS316L 粉が約 $5\mu m$ 、PSZ が $0.3\mu m$ である。両者は Ar 雰囲気中で 1.5~70wt% の間で配合した。

Fig. 5 は、60分処理した場合の SUS316L 上の PSZ 粒子の付着状況を示す SEM 像である。(a)は、水アトマイズ SUS316L 素粉であり、不定形であるがその表面は滑面を呈している。(b)は、PSZ 1.5wt% を大気中で処

理した例である。粒子表面凸部での付着量は少なく、凹部に多く付着凝集している様子がわかる。大気中で処理した場合には、付着力は弱い Ar 中で処理した場合には乳鉢で擦った程度では欠落しない程強固に付着している。この相違は酸化被膜の厚さの変化によるものと思われるが現在検討中である。(c)は、14.8 wt%の結果を示す。PSZ 粒子があたかも卵殻のように SUS 粉を完全に多様被覆している様子がわかる。

Fig. 6(a)は、28.6wt%の複合粉末を 2 ton/cm^2 で圧縮成形したものの圧粉表面を SEM 観察したものである。粉体粒子間の絡み合いによってかろうじて成形されているようで、100% PSZ の場合を除き成形助剤なしに成形可能である。(b)は、同試料を王水に約30分間浸せきし、SUS316L 粉を除去した PSZ の形骸である。また、(c)は、同図中の接合界面を拡大したものである。この図からわかるように SUS316L は PSZ によって完全に (PSZ 粒子が塑性変形しているようにもみられる) 被覆されている。なお、写真に見られるクラックは、メカノフュージョンによるものではなく、圧粉成形時に出来たものと思われる。X線マイクロアナライザにより接合界

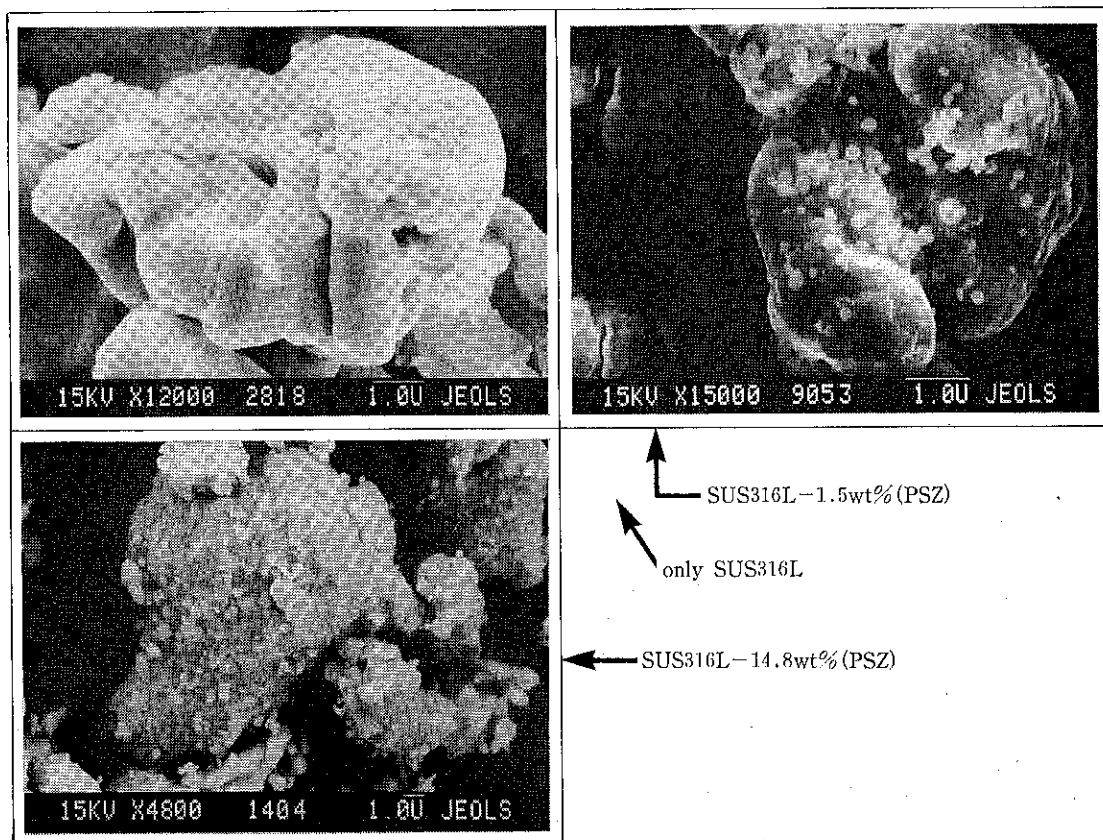


Fig. 5 SUS316L 粒子表面上の PSZ 粒子の付着状態

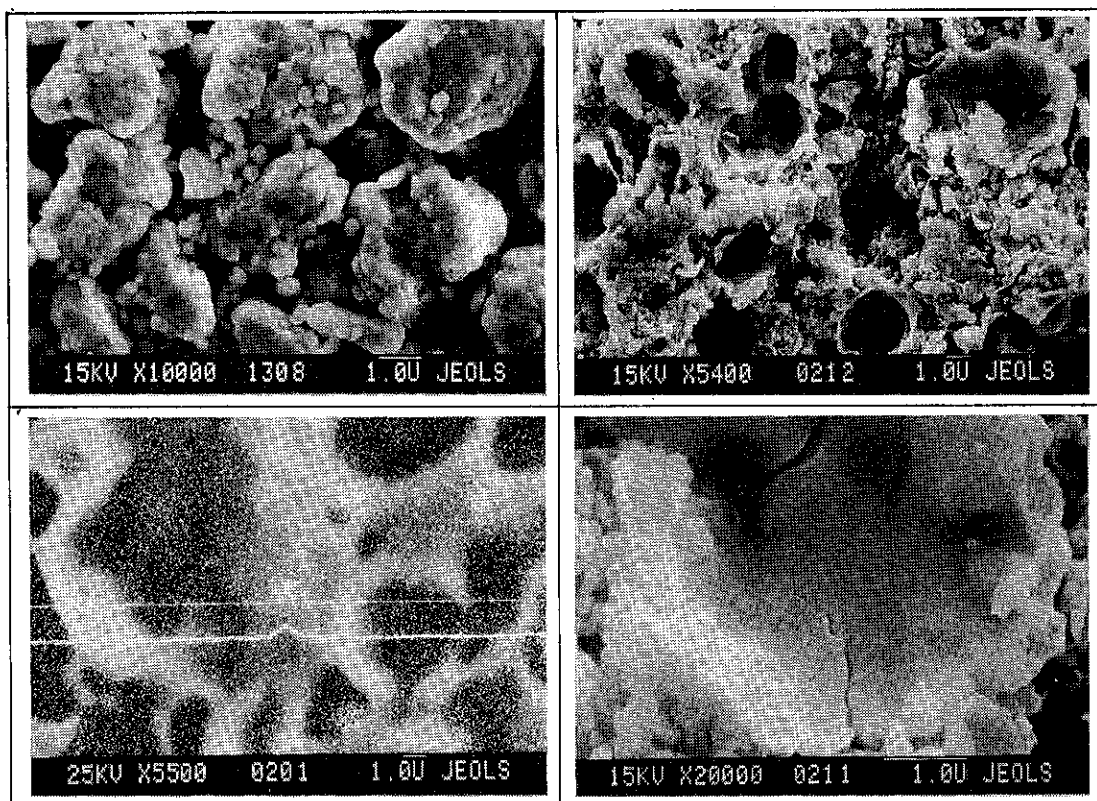


Fig. 6 28.6wt% PSZ の圧粉体と PSZ のスケルトン

面における Fe 元素の線および面分析をした結果 SUS316L に食い込んだと見られる 2・3 の凸部で Fe 元素の存在が見られるが、それ以外の領域ではほとんど観測されないことから両者間の反応などはほとんどみられず明瞭な接合界面を呈して接合していることがわかる。

2-2 焼 結

Fig. 7 は、それぞれ配合比の異なる複合粒子粉の圧粉体を焼結したものの光顕組織を示す。これらの写真から、PSZ は極めて均一な分散状態になっていることがわかる。PSZ 配合比と焼結体の体積収縮率の関係を調べた結果、PSZ の焼結による体積収縮率は 55.7%と大きく、また総じて混合粉法のものより収縮率は大きくなっており、さらに Fig. 7 および Fig. 8 にもみられるように、SUS316L 粒子内にアトマイズ時に包含されたキャビティの存在は認められるものの接合界面でのボイドも少なく焼結は良好に行われていることがわかる。

Fig. 8 は、配合比 28.6wt% についてメカノフュージョン処理時間が組織に与える影響を見たもので、処理時間が短い場合は粒子凹部に多く付着し被覆層の厚みは

不均一になる傾向にあるが、長時間処理の場合は不定形粒子はネック部で破壊分断され、その後粒子形状は次第に丸みを帯び PSZ 付着層は 60min の場合に対し均一になる傾向にある。

ところで、メカノフュージョン処理したものの焼結体と V ミキサーによる混合粉を焼結したものについて、X 線マイクロアナライザーにより Zr について面および線分析した結果を Fig. 9 に示す。メカノフュージョン処理したものは、SUS316L 粒子の周囲に PSZ がほぼ均一な厚さで被覆されており、しかもその PSZ 層は連続的なネットワーク構造を呈している。接合界面の剝離はみられず、また界面での反応層もとくに認められないため良好な接合焼結体を形成しているといえる。一方、V ミキサーが混合した場合には不均一分散で、しかも界面にボイドがあり、接合不十分な箇所も見られメカノフュージョン法による接合の優位性が認められる。なお、同焼結体における PSZ 層の三次元的ネットワーク構造を明らかにするために焼結体から SUS316L 粒子を腐食除去した写真を Fig. 10 に示す。写真にみるように PSZ 層は明瞭なネットワーク構造を呈している。

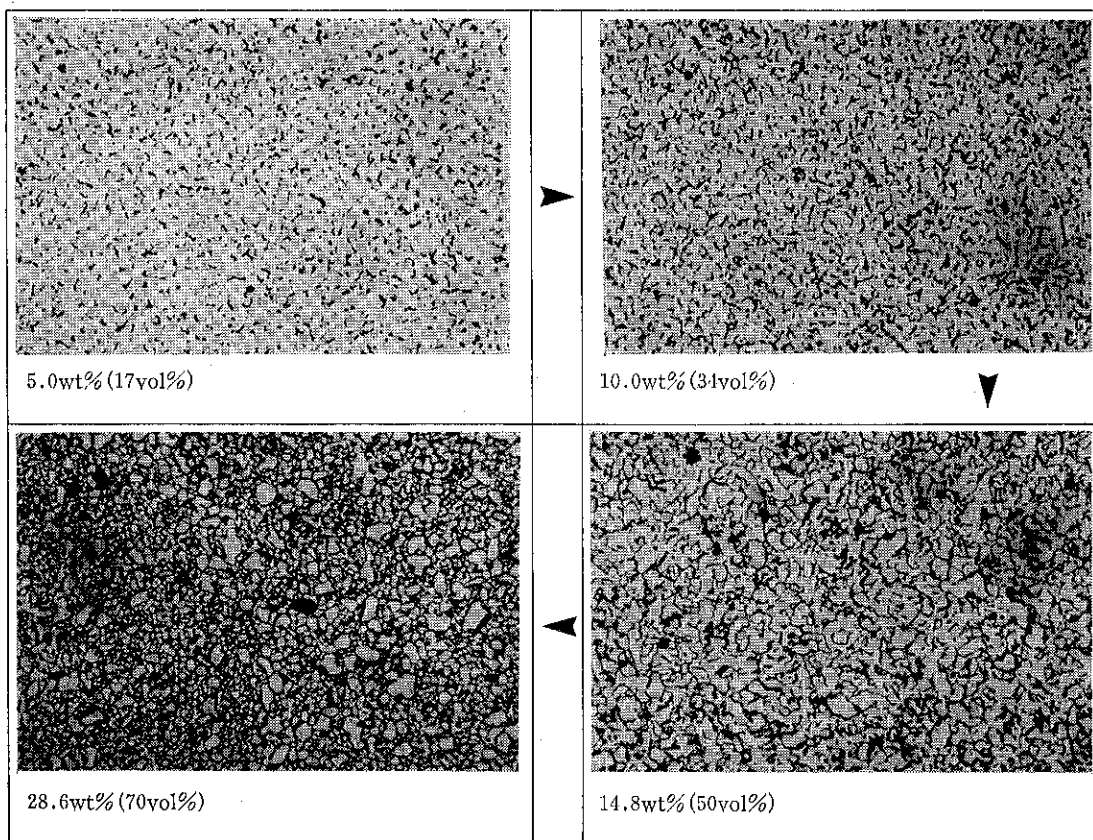
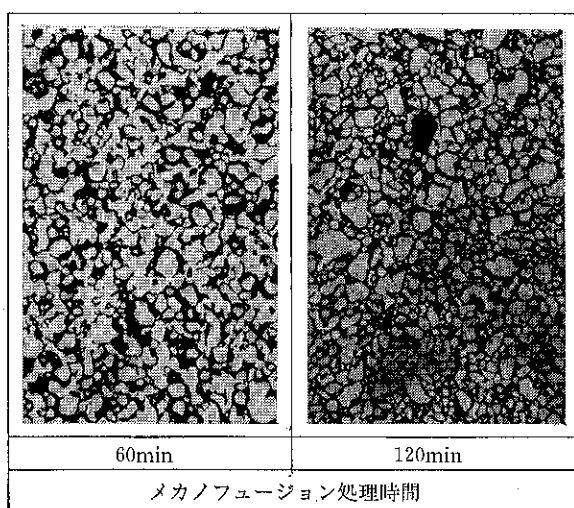


Fig. 7 PSZ/316L 複合粒子による焼結組織
 焼結温度・時間; 1,300°C・1hr
 雰囲気(真空度); $7\sim 8 \times 10^{-5}$ Torr



* メカノフュージョン処理条件
 融合温度: 110~140°C
 回転数: 2,300rpm
 雰囲気: 大気中

* 焼結条件
 焼結温度: 1,300°C
 焼結時間: 1hr
 雰囲気: 真空中

Fig. 8 メカノフュージョン処理時間による
 焼結組織の相違

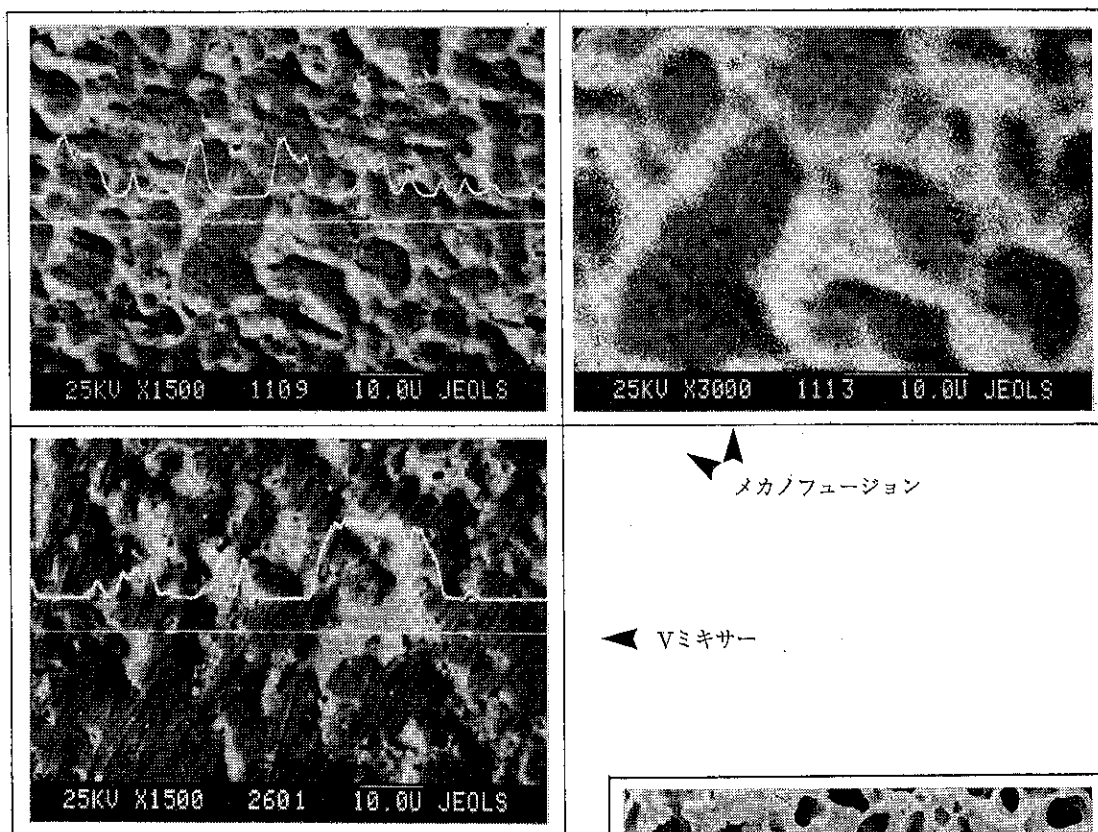


Fig. 9 PSZ 焼結組織の Zr 分析

3. ま と め

メカノフュージョン法は、金属/セラミックス複合粒子系についても、最適粉末粒子サイズを選べば被覆層の厚さを自由に調節可能で、しかも均一な厚さをもつ複合粒子を容易に作成できることを示唆している。作成した複合粒子を焼結した結果、焼結性は良好で PSZ の分散性が均一で、かつほぼ均一な厚さのネットワーク構造を実現できる。また、同法による複合粒子の焼結材料における接合界面の SEM 観察結果からみてその複合材料の力学的特性を向上させることができる可能性を有している。これらのことから、超急冷微細粉体の特性を生かしつつ複合粒子を作製できる可能性を有し、熱応力緩和能力をもつ傾斜組成制御耐熱材料、あるいは耐摩耗材料をはじめいろいろな機能材料へ広範な応用が期待される。今後、接合機構や焼結後の材料特性などを明らかにする計画である。

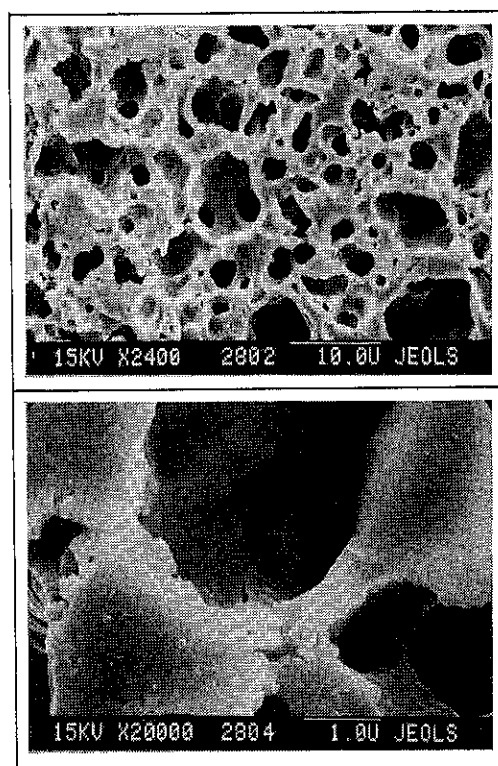


Fig. 10 PSZ/316L 複合粒子の焼結組織から得た PSZ のスケルトン

メカノフュージョンの応用

横山 藤平* 浦山 清*
Tohei Yokoyama Kiyoshi Urayama

1. はじめに

メカノフュージョンは複数の素材粉体に強い機械的なエネルギーを加えることにより、素材粉体間に融合または強固な結合をつくって新しい物性をもった粉体複合材料を創造する技術である。この原理は超微粉碎機として開発されたオングミルの機構がベースになっているが、この作用と応用の数例については、既に報告した¹⁾。

オングミルの主な作用は個々の粒子にかかる強い圧縮力と摩擦力、それに伴う発熱、また粒子の転動であるが、これらの作用は、複合粒子の生成や微粒子の精密な分散混合、また不定形粒子の球形化など多くの機能をもっている。

そのメカニズムについては、現在まだ十分な解明はできていないが、ここでは前回の続報として、比較的大きな径の球形粒子層にかかる力の大きさについての測定結果を報告し、実際の応用例について述べる。

2. インナーピースにかかる応力の測定

オングミルの中で粉体が最も大きな作用を受ける部分は、高速で回転するケーシングの内壁に遠心力により圧密された粉体粒子が、内部で固定された半月形のインナーピースの狭い間隙に喰い込んでゆくところである。この粉体粒子に作用する力は、インナーピースにかかる応力を測定することによって程度を推定することができる。**Photo 1**は測定装置で、中心方向にかかる力（圧縮力 $[F_c]$ ）と、切線方向にかかる剪断力 $[F_t]$ とに分けて測定できるようにした。

測定に使用した粉体材料は、真球に近いガラスビーズで、平均粒径 0.1, 0.5, 1.0mm の3種類のものを使った。測定結果の1例を **Fig. 1** に示す。

ケーシングの回転数の上昇と共に応力は増大し一定の状態を保つ。粒径の何れの場合も F_c の方が F_t の値よりも大きくなる。0.5mm の場合は 900R. P. M で数分

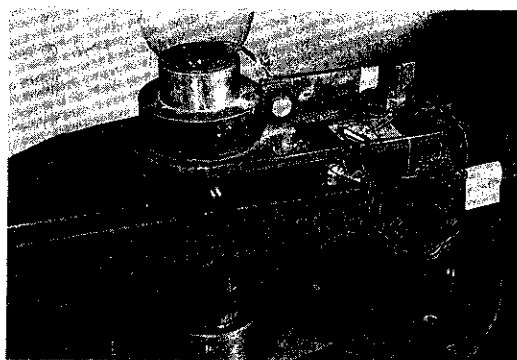


Photo 1 応力測定実験装置

* ホソカワミクロン株式会社粉体工学研究所
(〒573 枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720) 55-2220

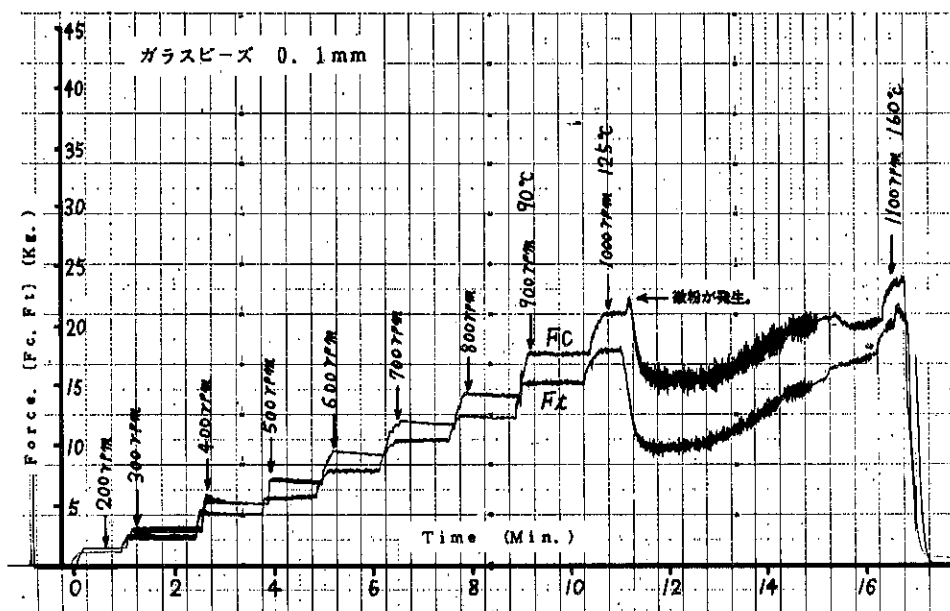


Fig. 1 インナーピーンにかかる力の測定チャート

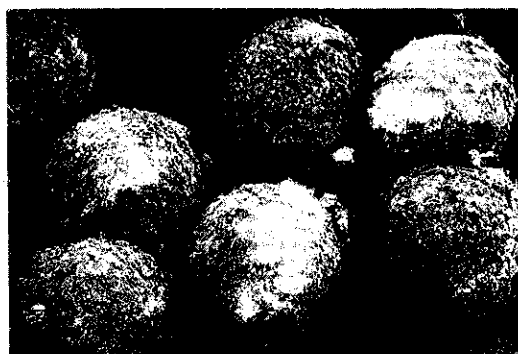
間一定の状態を保ったが、瞬間的に微粉が発生した。このときのインナーピースにかかる中心方向の力は約 21Kg であった。微粉が発生した直後に機内から測定材料を取り出したところ、表面が荒れたガラスビーズ (Photo 2 (a)) と、数ミクロンの微粉 (Photo 2 (b)) に分かれており、体積的に粉砕されたものは全くなかった。

他の粒径のガラスビーズについてもほぼ同様の現象がみられ、その際発生した微粒について粒度を測定したところ、Fig. 2 に示すように、原料の粒径は 0.1~1.0mm

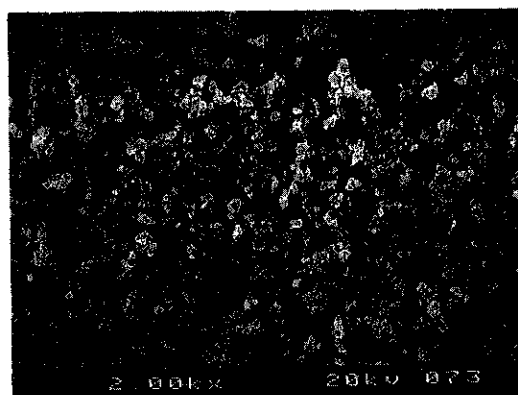
と大きく異なっても、発生する微粉の粒度は平均 2~4 μm であった。

今までの経験からオングミルでは球状粒子は粉砕できないと考えられていたが、材料の物性により限界以上の力を加えると表面粉砕が行われることが判った。融点の低い高分子材料では温度による限界があり、これを超えると熔融する。

メカノフュージョン操作はこの限界以下で行われる操作である。



(a) オングミルで粉砕されたガラス球の表面(約500 μm)



(b) 生成した微粉(約2~4 μm)

Photo 2 オングミルによるガラス球の粉砕

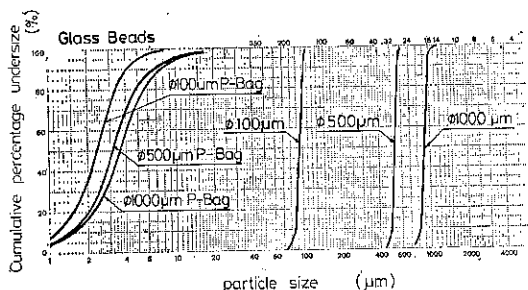


Fig. 2 ガラスビーズの表面から生成した微粉の粒度分布

ちなみに、ガラスビーズの一粒について静荷重をかけ破壊する瞬間の荷重を測定した。この結果を Fig. 3 に示す。

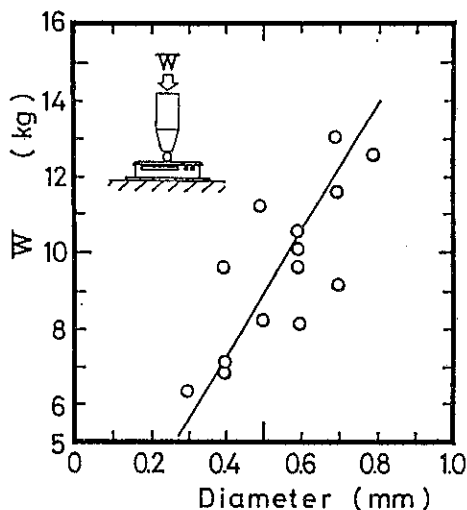


Fig. 3 ガラスビーズの静荷重における破壊点

形状や気泡の存在その他の原因によりバラツキはあるが粒径と相関している。

この場合は体積分砕である。

インナーピースの作用面（実験機では約 $8 \sim 16 \text{ cm}^2$ ）にかかる応力からみると、ガラスビーズの夫々の1粒子が受ける力は、それほど大きくないにもかかわらず、表面から微粉が発生するのは、圧縮よりもむしろ、摩擦剪断力の方が大きく作用しているのではないかと考えられる。

Fig. 4 は上述のことをモデル化したものである。この場合の一粒子毎の転動が、複合化、球形化、分散効果に大きな役割を果たしていると考えられる。

材料の比重が小さくなった場合、あるいは粒径が小さ

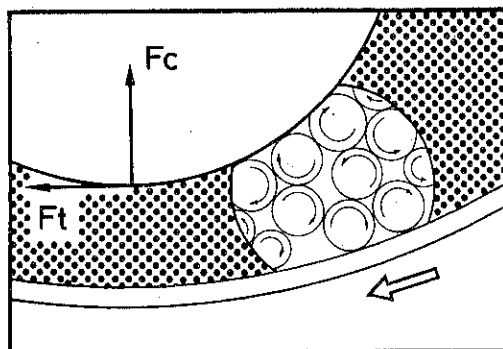


Fig. 4 メカノフュージョン作用のモデル図

くなると同じセルの回転数でも粒子の受ける力は小さくなる。Table 1 はガラスビーズと中空のビーズの測定例である。この関係を Fig. 5 に示した。

Table 1 ガラスビーズの粉碎限界（実験機 AM-35）

	ガラス球 ●	中空ガラス球 ○ (膜厚約 $2 \mu\text{m}$)
直 径	平均 約 $500 \mu\text{m}$	平均 約 $65 \mu\text{m}$
真 比 重	$2.5 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$	0.33 g/cm^3
見掛け比重	$1.1 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$	0.22 g/cm^3
限界回転数	900 R. P. M.	1000 R. P. M.
破壊時の F_c	約 21 Kg.	約 7 Kg.
破壊時の F_t	約 15 Kg.	約 5 Kg.

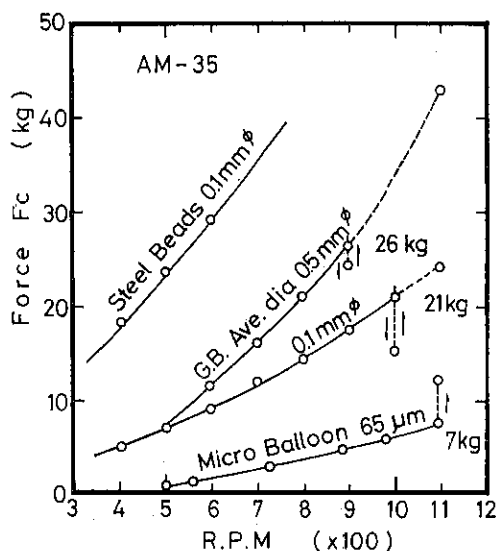


Fig. 5 セルの回転数とインナーピースの受ける力(F_c)

メカノフュージョンにおいては、核粒子は比重の大きいもの程効果が大きく、操作がし易い。

Actions of Angmill

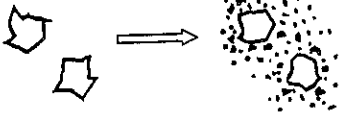
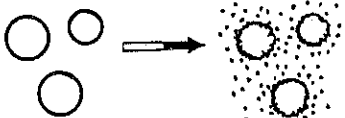
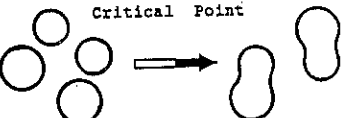
Materials		Effect
Brittle (e.g. Minerals)	Non-Critical Point 	Grinding
Brittle Spherical Particles (e.g. Glass Beads)	Critical Point  low ← force → high	Surface Grinding
Irregular/ Spherical/ Heat sensitive (e.g. Plastics)	Critical Point  low ← temperature → high	Melt

Fig. 6 オングミルの作用

3. オングミルの作用とメカノフュージョンの機能

現在まで百種類を超える材料についてテストを行った。

オングミルメカノフュージョンの作用、機能についてそれらを整理すると Fig. 6, Fig. 7 のようにまとめられる。

4. メカノフュージョンの応用

乾式における異種粉体の均一化は従来より混合分散の形で処理されており、一般に高速型の混合機あるいは媒体ミル型の装置が用いられている。

メカノフュージョン法は個々の核粒子に配合比に見合う微粒子を結合させようとする技術で、これらの粒子が集った粉体は理想的には完全混合、分散状態であるといえることができる。

この技術は新しい粒子加工技術として広い工業分野で注目されており、新しい粉体材料の開発に各社努力されているが、何分にも新素材の開発のため秘密性が強く、具体的な内容については公表がはばかられる現状である。

その中で特に許可された2, 3の例について述べる。

1) 化粧品への応用²⁾

化粧品の分野はこの技術について早くから検討され、多くの実験を重ねて、最初に実用化されたものである。

一般にファンデーションと呼ばれる仕上化粧料は、多種類の粉体の合成品であり、皮膚に塗布することによって、皮表の隠蔽、彩色、日焼け防止の目的で使用される。

しかし単に混合操作だけでは、特にサブミクロン域の超微粒子の分散は十分でなく、互いの特性が打ち消されたり、色むらなど良好な製剤が得られないことがあった。

そこでこれらの粉体をメカノケミカルな方法で複合化し、着色力、カバール力、紫外線防止力、すべり性、自然な仕上げといった機能性をもった顔料の開発にメカノフュージョン法が使用された。

Table 2 は処理粉体の配合比と機能を示したものである。

核粒子は真球状の無水ケイ酸で、これに表面粒子として微粒子二酸化チタンを処理し、更にその上に肌色に調合された酸化鉄が重層されている。また撥水性をもたせ

Assortment of Mechanofusion

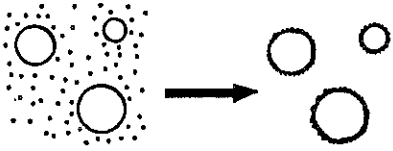
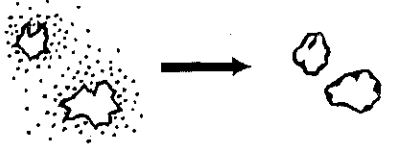
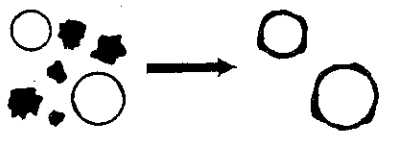
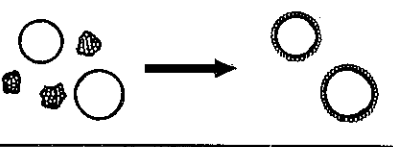
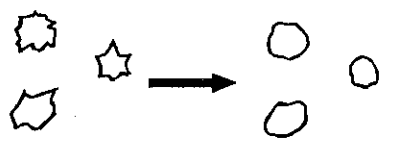
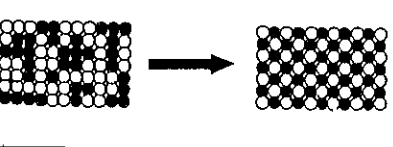
Material		Effect
Spherical Large/Fine Particle (Inorganic/ Plastics)		Surface Fusion
Irregular Large/Fine Particles		Surface Fusion
Nearly Same Size Partic. (Hard/Soft)		Grinding/ Surface Fusion
with Agglomerated Particles		Dispersion/ Surface Fusion
Irregular Shape Plastics		Mono-component Mechanofusion (Spherical Effect)
Fine Powder (Dye/Pigment)		Precise Mixing

Fig. 7 メカノフュージョン作用の分類

Table 2 複合化顔料の組成と試料粉体の機能性

素 材 粉 体	比配合(%)	機 能 性
無水ケイ酸	67.5	真球状で使用時のすべり感
酸化チタン (微粒子)	17.0	カバー力, 紫外線防止効果
酸 化 鉄 (微粒子)	12.6	着 色 材
イソステアリン酸	2.9	撥 水 性

るためにイソステアリン酸処理が行われている。

Table 3 に各粉体材料の平均粒径を、また **Photo 3** に処理された複合化粒子の電子顕微鏡写真を示した。

Table 3 素材粉体と複合化粒子の平均径

粉 体	平均粒径(μm)
無水ケイ酸	5.0
酸化チタン	0.015
酸 化 鉄	0.06(長径)
"	0.02(短径)
複合化顔料	5.5

処理品のX線回折図を **Fig. 8** に示す。

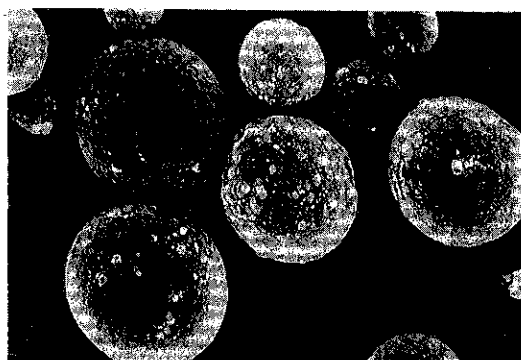


Photo 3 メカノフュージョン処理された化粧品用複合粒子

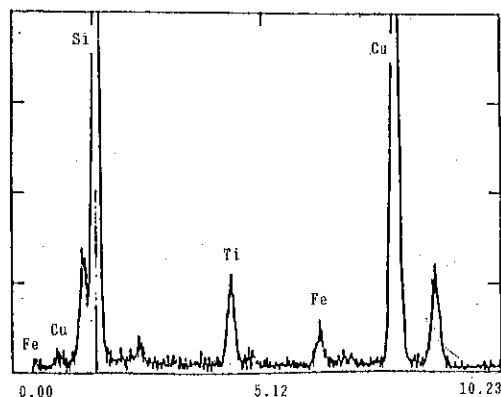


Fig. 8 複合化顔料のX線回折スペクトル

この処理品については各種の測定評価が行われた。以下にその概要を記す。

i) 表面粒子の脱離性

溶媒中での振とう、アトマイザー処理にも安定であった。

ii) 比表面積(窒素ガス吸着法) **Table 4**

複合化に伴って比表面積が小さくなっているが、これは無水ケイ酸の細孔が微細な表面粒子によってふさがれたためと考えられる。

Table 4 複合化粉体の比表面積

粉 体	比表面積(m^2/g)
無水ケイ酸素材	423.76
一 層 処 理	293.02
二 層 処 理	275.12

iii) 安息角(パウダテスト), 人工皮脂による吸油量
(ペネトアナライザ) **Table 5**

複合化顔料は無水ケイ酸よりも安息角が大きくなっているが、タルクとほぼ同等でありすべり感の良い、人工皮脂(スクワラン, さめの肝油)による最大吸油量と親和性は最外層の酸化鉄の性質によって支配されているものと思われる。

Table 5 化粧品素材粉体の安息角と吸油量

粉 体	安息角($^\circ$)	吸 油 量 スクワラン (gr./10gr. Powder)
無水ケイ酸	45.82	12.11
酸化チタン	44.84	8.74
酸 化 鉄	44.00	7.69
複合化顔料	52.42	7.65
マ イ カ	47.60	4.89
タ ル ク	52.20	7.53

iv) 隠蔽力, 分散性, 紫外線防止効果 **Table 6**

ここでは従来の高速混合法による製品と比較テストが行われた。これらの特性はお互いに相関し合う。

従来の製法では凝集が生じ易く分散が悪くなるが、メカノフュージョン処理した複合化顔料では良好な分散性を示すと同時にカバー力も向上した。

紫外線の防止効果は酸化チタンの分散が良くなり、無水ケイ酸の表面を覆うことによって向上したのと考えられる。

2) その他の応用

最近のテスト例では金属粉同志の複合化の例が多い。粉末冶金関係の具体的な応用については省略するが、その一部を紹介する。

Photo 4 は 200 μm のガラスビーズの表面に窒化チタンの微粒子を1%処理したもので、強固に結合している。これは吾々が独自に行った。

Table 6 複合化顔料の隠蔽力，分散および紫外線防止効果

試料	隠蔽力 (n=8)	分散 (n=5)	紫外線防御率 (%, n=5)
測定法	グラインドゲージ	クリプトメータ	人工気象器
複合化顔料	6.52±0.88	21.8±1.17	…
単純混合物	16.53±1.69	41.2±2.23	..
複合化顔料配合ファンデーション	3.25±1.09	30.8±2.32	57.51±1.47
単純混合物配合ファンデーション	5.44±0.57	44.0±2.10	50.60±1.64

Photo 5 は銅粉の表面に鉄粉を10%処理したものである。



Photo 4 ガラスビーズ（約200μm）の表面に処理された窒化チタン（10%）

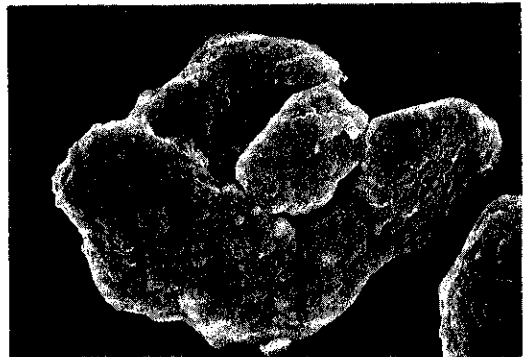
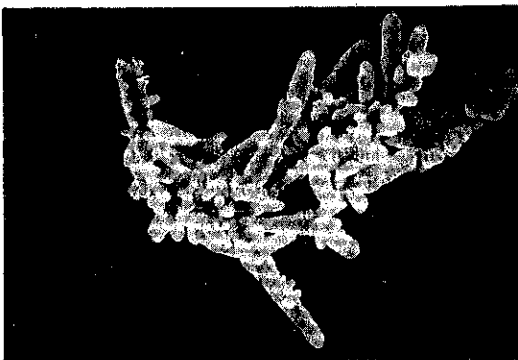
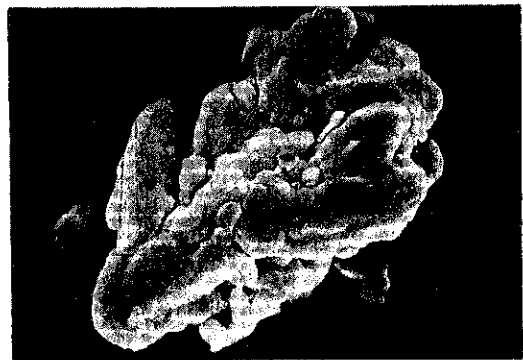


Photo 5 銅粒子（約100μm）の表面に鉄（10%）の融合処理

Photo 6 は針状銅粉の表面をポリマーでカバーしたものである。



(a) 銅粉原料（全長で約10μm）



(b) プラスチックで表面処理された銅粉

Photo 6 メカノフュージョンの応用例

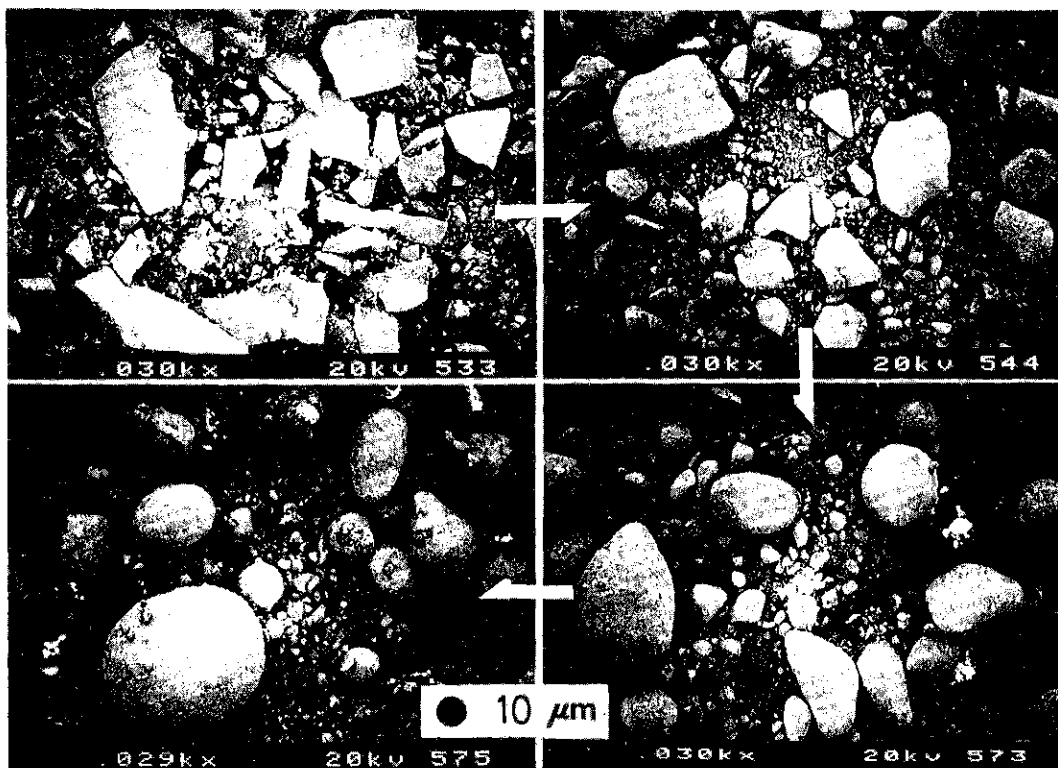


Photo 7 金属の球形化

Photo 7 は金属の球形化の一例で、かさ密度の増大、流動性の向上に効果があった。

一般にメカノフュージョン操作で最も重要な操作条件は処理温度であり、これの制御には加熱、冷却が使われるが、セルの回転数によっても微妙な調節ができる。また球形化が進むと所要動力が小さくなり降温する。

金属を処理する場合は上記の他に酸化の問題があり、殆んどの場合、不活性ガスとしてアルゴンを使用する。

5. あとがき

上述したようにメカノフュージョン法による乾式粒子複合化技術は、殆んどが開発途上の新素材を対象としており、応用の具体的な内容については十分にふれられな

かった。装置メーカーの立場として機構と作用については述べたので、夫々の分野で応用が見出されれば幸いである。

このような状況の中で、データの公表を御許可いただいた株式会社ノエビアの担当者の方々と、写真の提示をお許しいただいた企業の方に、紙面を借りて厚く御礼申し上げます。

参 考 資 料

- 1) 横山：第21回粉体工学に関する講演討論会講演資料 p.21 (1987) (大阪)
- 2) 横山：第6回関西界面化学セミナー要旨集 (1988) (神戸)

板谷粘土の精製および特性とその利用

高 坂 彬 夫*
Ayao Takasaka

1. はじめに

カオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), ろう石粘土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 滑石 ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), けいそう土 (SiO_2), 炭酸カルシウム (CaCO_3), 硫酸バリウム (BaSO_4), 酸化チタン (TiO_2), 硫化亜鉛 (ZnS) などは製紙の際使用される鉱物である。

このうち, カオリナイトおよびセリサイトを主成分とする板谷粘土やパイロフィライトを主成分とする岡山県三石地区, 広島県勝光山地区のろう石粘土は, かつてはわが国製紙用粉体の約90%を占めていた¹⁾。

わが国においては近年良質のカオリン資源がますます乏しくなり, その精製工程が一段と高度化するとともに, 精製のための費用もさらにかかるようになった。このため, 輸入によるカオリン資源の確保, それに代わる顔料の開発研究も活発に行われるようになった²⁾。

Table 1 はわが国のカオリンの輸入および生産の現状を示したもので, 国内需要の不足分を米国, ブラジル,

国別	区分	数量(t)	昭和61年 価格(千円)	円/t
米	国	464,755	15,654,121	33,683
ブ	ラ	92,535	2,455,046	26,531
韓	国	52,053	500,868	9,622
マ	レ	22,092	514,247	23,278
イ	ン	13,379	265,500	19,845
そ	の	33,545	916,303	—
合	計	678,359	20,306,085	—
日	本	205,024	—	—

韓国, マレーシア, インドネシアなどからの輸入で賄っている³⁾⁴⁾。

本稿においてはわが国のカリオン鉱物の約30%の生産量を占めている山形県板谷産の粘土鉱物についてその産出, 精製, 特性および利用の面などについて述べる。

2. 鉱 床

板谷粘土の鉱床⁵⁾は, 奥羽本線JR板谷駅の南方約4.5 km の山形県と福島県との県境に接した地点にあり, 附近は吾妻連峰の東端に位置する家形山および高倉山の中腹に相当し, その標高は約1,000mである。鉱床周辺の岩層は, 新第三系上部中新統の酸性凝灰岩とそれを覆う第四系の吾妻火山噴出物よりなる。鉱床は板谷層あるいは蟹ヶ沢層と呼ばれる中新統の酸性砂質凝灰岩および同質火山礫凝灰岩とし, 熱水変質作用によって形成された塊状鉱床である。

稼業の対象となる粘土鉱床の規模は, 東西約400m, 南北約200m, 深さ約100mである。原料の採掘は, いずれも露天採掘でベンチカット法を採用し, ブルドーザー, ダンプトラックにより表土の剝土および鉱石の採掘を行っている。Photo 1 に, 板谷粘土鉱床の露天採掘場を示した。

Table 1 我が国のカオリンの輸入と生産

国別	区分	数量(t)	昭和62年 価格(千円)	円/t
米	国	573,289	16,846,928	29,386
ブ	ラ	68,017	1,640,454	24,118
韓	国	39,614	348,291	8,792
マ	レ	21,682	429,029	19,787
イ	ン	21,611	347,589	16,084
そ	の	38,866	1,278,952	—
合	計	763,079	20,891,253	—
日	本	172,781	—	—

* 山形大学工学部
(〒992 米沢市城南4丁目3-16)
Tel. (0238) 22-5181

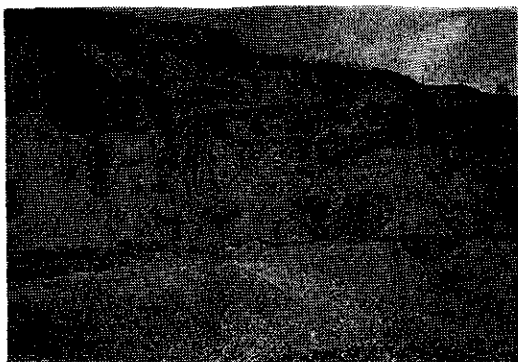


Photo 1 板谷粘土の鉱床



Photo 3 液体サイクロン

3. 精製法

板谷粘土の原鉱はそのまま製紙用その他の用途に供給できる純度や物理化学的諸性質がととのっていないので湿式法によって精製される。

山元で油圧ブレーカーにより約 200mm 以下にした原鉱は、ダンプトラックで輸送され、バンフィダーで定量化してトリコンミル (Photo 2) に投入、自生粉碎され懸濁液がつくられる。

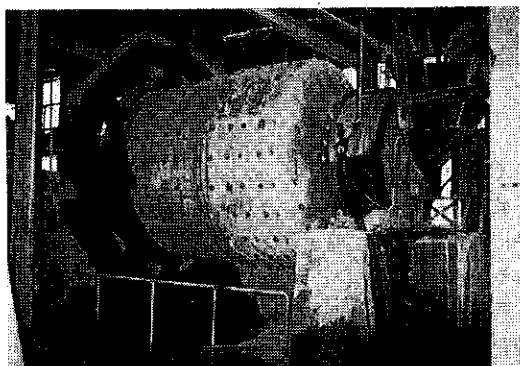


Photo 2 トリコンミル

板谷粘土のスラリーは、直径 3" の液体サイクロン (Photo 3) で 270mesh オールパスまで分級される。

つぎに、浮選機 (Photo 4) に導かれ、硫化鉱が除去される。浮選機から出たスラリーはバード型遠心分離機 (Photo 5) によって分級され、その後、酸化および還元漂白される。

このため、硫酸、次亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロサルハイトナトリウムなどの薬品が使用される。ノズル型遠心分離機 (脱鉄用, Photo 6) を通過した板谷粘土のスラリーは陽イオン交換筒 (Photo 7) に導かれ、ここで水溶性鉄イオンが除去される。イオン交換筒を出た製紙コーティング用板谷粘土スラリーは

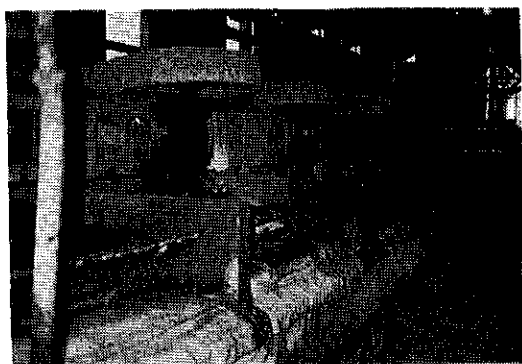


Photo 4 浮選機

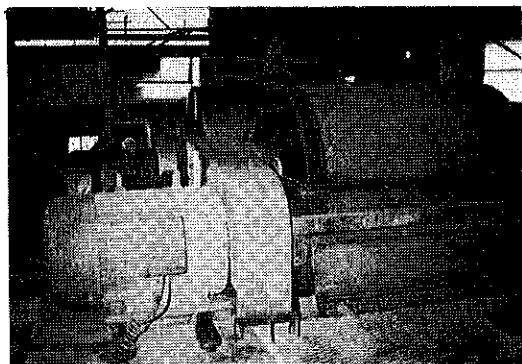


Photo 5 バード型遠心分離機

ノズル型遠心分離機、濃縮タンクで固体分濃度約 20% まで濃縮され、さらにフィルタープレス (Photo 8) で約 65% まで濃縮される。

フィルタープレスから排出された板谷粘土 (主成分カオリン質) は押出成形された後、コンベヤドライヤー (Photo 9) で含水率約 3% まで乾燥される。

製紙フィラー、ペイントおよびゴム用のものは、24~30% までタンク中で濃縮したものを真空ストリングフィ



Photo 6 ノズル型遠心分離機

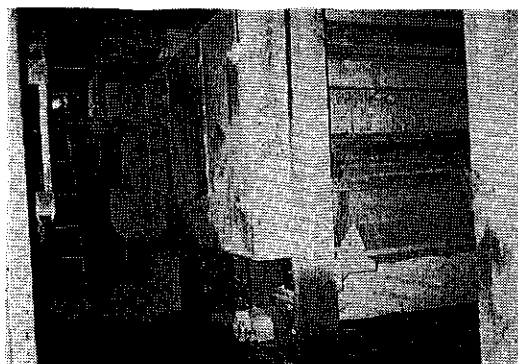


Photo 9 コンベアドライヤー

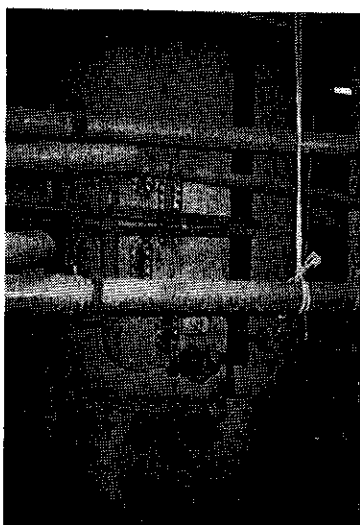


Photo 7 イオン交換筒

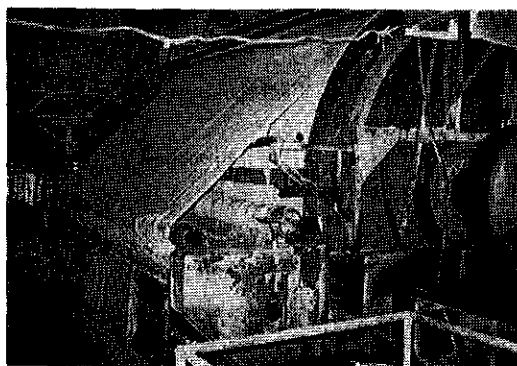


Photo 10 スtringフィルター

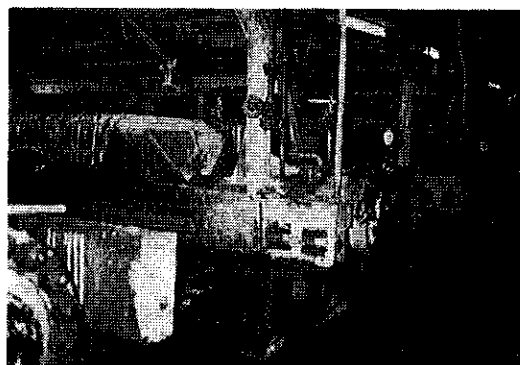


Photo 8 フィルタープレス

ルター (Photo 10) で固体分濃度約72%まで脱水する。

脱水されたフィルター用ケーキはコンベアドライヤーで含水率約3%まで乾燥される。

農業用のものは、含水率約1%までロータリー・キル

ン (Photo 11) で乾燥される。

乾燥製品は自動パッカー (Photo 12) でクラフト袋中に包装するか、容量1トンのフレコンバックに入れられる。

農業用配合剤の一部は空気輸送されタンクローリーで消費地へ輸送される。

Fig. 1 に板谷産粘土の精製工程を示す。

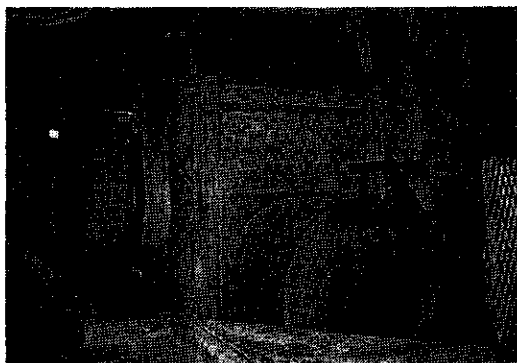


Photo 11 ロータリー・キルン

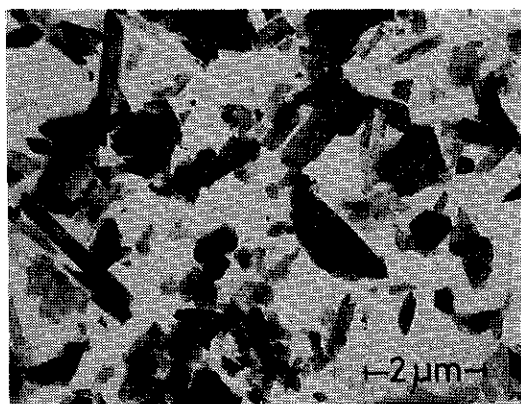


Photo 13 ジークライト (MC) の電子顕微鏡像

カオリナイトの化学式は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で示される。その組成は SiO_2 46.5%, Al_2O_3 39.5%, H_2O (結晶水) 14.0% である。

最近、国産カオリン粘土は外国産のものに比べて、シリカ分が多くアルミナ分が少ないものが多くなった。

Table 2 は板谷粘土を精製、分級して製造された各製品の化学分析結果である。

Table 2 板谷粘土(ジークライト)各製品の化学分析値

	MC	TMC	PF	NG	GSM	GK
Ig. loss	6.21	6.38	5.82	2.48	1.65	1.65
SiO_2	59.06	57.53	66.84	86.97	90.18	89.14
Al_2O_3	25.97	27.06	20.21	7.52	5.41	6.19
Fe_2O_3	0.68	0.71	0.54	0.23	0.22	0.28
TiO_2	0.20	0.13	0.17	0.17	0.24	0.20
CaO	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
MgO	2.22	2.21	2.01	0.75	0.75	0.75
K_2O	5.49	5.89	4.38	1.75	1.49	1.81
Na_2O	0.04	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01
Total	99.99	100.06	100.12	100.02	100.07	100.15

熱中性子放射化分析により、板谷カオリン、板谷ゼオライト中の La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu などの定量が行われている⁵⁾。

4.3 結晶構造

カオリナイトの結晶構造は X 線回折などによって詳細に研究されている。Brindley によると結晶性の良いカオリナイトは三斜晶系に属し、 $a_0=5.14\text{\AA}$, $b_0=8.93\text{\AA}$, $c_0=7.39\text{\AA}$, $\alpha=91.8^\circ$, $\beta=104.5^\circ$, $\gamma=90^\circ$ の格子定数をもっている。

経時変化と共にカオリナイトの結晶性は高くなることが知られているが、地質時代の新しい本邦産のカオリナ

イトは外国の古い時代のカオリナイトに比べて結晶性が低い。

4.4 加熱変化

カオリン鉱物の加熱に伴う組成、構造変化については、X 線回折、熱重量および示差熱分析などによって研究されている⁷⁾。

カオリンには遊離の水分と結晶水の 2 種が存在する。遊離の水分は 105°C に加熱すれば除去されるが、結晶水は 400°C 以下では安定で約 500°C 付近から放出する。

この脱水反応の反応速度については多くの研究がなされている。筆者らが示差熱分析装置を使用して Kissinger の方法で求めた国産カオリンの脱水反応は 1 次～1.5 次であった。

カオリナイトの結晶は珪素 (Si), アルミニウム (Al), 酸素 (O), 水酸基 (OH) などがたがいに結合した構造を持っている。カオリナイトの結晶が 500°C 以上で加熱されると、Al や Si と結合している H^+ が H_2O 分子となって結晶から追い出され、カオリナイトは内部の原子の配列状態が変化して、メタカオリン (焼成カオリン) となる。メタカオリンは構成原子の配列状態が不規則で X 線回折によると非晶質である。

980°C 付近で相転移にともなう激しい発熱反応がある。

この発熱反応の原因については $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶化説、ムライトまたはムライト核形成説、シリマナイト説、Si-スピンネル説などがある。

また、 1300°C 以上の焼成では、メタカオリンが破壊され、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ やムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) に変わる。

4.5 粒度分布および比表面積

カオリンをコーティング顔料として使用する際、その粒度分布は非常に重要である。

1 cm^2 の光沢コート紙には $1\text{ }\mu\text{m}$ の粒子ならば約 20 億個のカオリン粒子が存在すると言われている。顕微鏡的手段を用いて粒度を測定することは、統計的に考察するとサンプリングに十分注意を払っても困難である。また、カオリン粒子は一つとして 3 次元に等方性のものがない。

したがって、たとえ走査電子顕微鏡像から解析しても、真に完全な粒度分布データを得ることは困難である。

このため、実用的には Stokes の法則を使用した沈降法が用いられる。測定装置としてはアンドレアゼンピペット、沈降天秤および比重計がある。これらはそれぞれ特長を持っているが、カオリンを対象とする場合は測定

に長時間を要し、測定し得る粒子の大きさにも限界がある⁹⁾。筆者らは先に光透過法、遠心沈降式光透過法によるカオリン鉱物および微粉体の粒度分布測定について研究した¹⁰⁾。その後、この種の装置が国内数社から市販され普及した。本測定装置を使用すると、アンドレアゼンピペット法で数日を要するような粘土鉱物の粒度分布測定が短時間で終了するばかりでなく、自然沈降法による光透過法で測定が困難であったカオリン鉱物の粒度分布が良好な再現性のもとで測定できるようになった。

Table 3 は板谷粘土各精製品の粒度分布測定結果の例である。

Table 3 板谷粘土（ジークライト）各製品の
粒度分布測定値

	MC	TMC	PF	NG	GSM	GK
+ 30 μ m						29.2
+ 20 μ m				0.4	15.7	64.1
+ 15 μ m			0.8	3.2	33.3	79.2
+ 10 μ m	1.8	1.3	3.7	22.3	65.2	88.2
+ 5 μ m	4.7	4.1	17.2	71.6	89.5	91.9
* + 2 μ m	27.1	22.5	69.7	95.8	98.4	98.3

測定：アンドレアゼンピペット法による

* 遠心沈降式光透過法 SA-CP3 による

最近、懸濁粒子のレーザ回折やブラウン運動の計測技術が進歩し、カオリン鉱物を対象としても行われるようになった。

Fig. 1 はレーザ光回折法（MALVERN2600）を使用した板谷粘土の粒度分布測定結果の一例である¹²⁾。

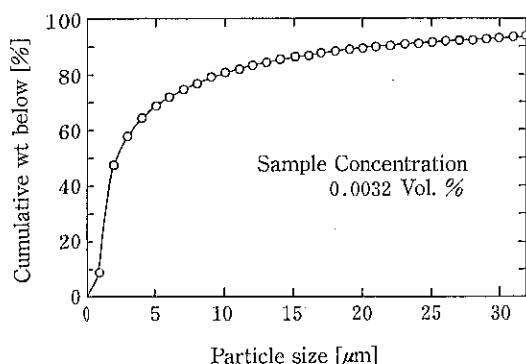


Fig. 2 板谷粘土の粒度分布の一例

カオリン鉱物の比表面積は一般に BET 法によって測定される。吸着ガスとしては窒素が広く用いられるが、測定の精度を高めるためアルゴンなども利用されている。

空気透過法によるカオリン鉱物の比表面積測定法とし

ては Lea および Nurse 法、Fisher sub-sieve 法、Blaine 法などがあるが、わが国では恒圧通気法が一般に用いられている。

カオリン鉱物の比表面積は光透過法などの粒度分布測定結果から粒子の形状係数を仮定することによっても算出される。

4.6 白 色 度

カオリン粒子の大きさおよび有色不純物は白色度に影響する。粗製カオリンから得られた微粒子状のカオリンは、他の要素が一定であれば粗粒子よりも白色度が大きい。しかし米国産カオリンは 0.25 μ m を限界とし、それよりも細くなると白色度と隠蔽力が減少すると言われている。カオリン鉱物の白色度は Hunter 白色計や PCB 白色度計などによって測定される。ある種のカオリンは 700°C 以上に加熱するとかなり白色度が向上する。

4.7 流動性と噴流性

カオリンを取り扱う場合、その流動性と噴流性は特に重要な特性である。パウダーテスターによるカオリンの物理的性質、Carr の流動性指数および噴流性指数の評価がなされている²⁾。

4.8 摩 耗 係 数

カオリン鉱物の摩耗性は Valley 摩耗試験機によって測定される。この方法は必ずしも正確な再現性を与えないが、製紙業界では摩耗度の評定値として使用されている。

筆者らは各種粘土鉱物の摩耗性を Valley 試験機を用いて研究した¹³⁾。カオリン鉱物の摩耗性は、その種類、不純物、粒度などによって大きく影響を受ける。特に SiO₂ の含有量、粒径の影響は大きい。**Table 4** は各種粘土鉱物の Valley 摩耗度の測定結果である。カオリン鉱物の摩耗性は散弾法や筆者らの研究した攪拌法によっても測定できる¹⁴⁾。

4.9 粘 度

カオリン懸濁液の粘度を比較するためには、十分に分散した濃厚な水溶液についてなるべく 2 つ以上の剪断速度の下で測定する必要がある。米国や英国のコーティングカオリンについては 71% の高濃度で Brookfield 粘度計による測定が行なわれている。

わが国においては B 型粘度計を用いカオリン濃度 60 wt%（分散剤、ピロリン酸ナトリウム、対カオリン 0.5 wt%）において 6 r.p.m., 60 r.p.m. で測定されている。

Table 4 各種粘土鉱物の Valley 摩耗度

粘土鉱物名	摩耗度 (mg)	化 学 組 成 (%)						平均粒径 d ₅₀ (μ)	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig loss		
タルク	1	9.5	62.21	0.40	1.47	0.44	31.67	4.48	9.8
"	2	157.7	41.98	0.63	5.49	4.37	31.17	17.09	7.0
"	3	59.5	55.73	2.67	1.09	2.12	30.67	7.46	4.4
"	4	459.7	64.09	6.59	1.00	1.40	22.77	4.54	11.7
"	5	358.8	57.37	5.16	1.44	5.27	23.15	8.20	19.2
"	6	92.8	53.14	2.06	0.21	5.13	27.91	8.03	12.2
"	7	12.8	56.92	2.78	5.70	0.95	31.04	4.52	12.0
"	8	43.9	53.81	5.09	0.73	2.46	30.88	6.58	9.4
"	9	41.9	—	—	—	—	—	—	0.7
パイロフィライト	1	547.7	75.12	19.74	0.58	0.46	0.91	4.01	2.8
"	2	457.6	69.92	20.64	0.49	0.35	1.20	3.94	3.3
"	3	948.3	78.28	17.44	0.49	0.46	0.21	3.22	4.1
"	4	548.0	76.39	18.83	0.49	0.46	0.29	3.27	4.0
"	5	800.0	77.77	17.38	0.38	0.40	0.33	3.63	3.2
"	6	527.6	77.39	18.03	0.41	0.40	0.33	3.69	2.9
"	7	798.8	81.30	14.04	0.49	0.40	0.33	3.71	3.3
石英 (主成分)	1	159.8	57.60	27.55	0.61	0.53	0.96	8.53	1.3
"	2	328.0	59.02	26.58	0.49	0.32	1.11	7.62	1.6
"	3	1020.1	85.00	9.41	0.46	0.30	0.94	3.16	7.0
"	4	829.2	77.20	14.55	6.46	0.30	0.99	4.49	—
"	5	571.7	77.77	17.38	0.38	0.40	0.33	3.63	3.3
"	6	452.6	66.70	23.10	0.53	0.13	0.87	7.79	3.1
"	7	600.0	77.49	15.10	0.33	0.30	1.06	4.41	5.3
カオリン	1	4.7	45.78	36.75	0.36	0.23	0.39	14.51	0.5 ₀
"	2	5.5	45.54	39.08	1.11	0.28	0.31	13.79	0.9 ₀
"	3	20.7	46.18	38.52	0.80	0.08	0.48	13.96	1.9
"	4	77.8	—	—	—	—	—	—	0.5 ₀
"	5	119.3	—	—	—	—	—	—	0.5 ₂
"	6	344.6	53.36	32.30	0.30	—	—	12.14	1.9
"	7	275.0	52.50	30.26	0.54	0.16	0.66	13.72	0.9 ₆
"	8	197.1	50.09	33.54	0.92	0.12	0.69	14.34	0.6 ₃

低濃度のカオリン懸濁液の粘度はオストワルド粘度計では測定することができる。カオリンにモンモリロナイトが含まれるとその懸濁液の粘度は増大する。

4.10 pH

製紙用のカオリン懸濁液の pH は一般に微酸性であり、化学的に脱色したカオリン懸濁液の pH は通常 4.0～6.0 位である。分散性を良くするためにアルカリの解膠剤を加えたものの pH は 8.0～9.5 である。

カオリン鉱物懸濁液の pH はガラス電極 pH メーターで例えば固体分濃度 20% で測定される。コーティング用

カオリンは強力な還元剤などによって不純物の鉄化合物などが水溶性の塩類となり脱色されているから、これら薬品が極微量カオリン中に残っていても pH 値に大きく影響する。

Table 5 は板谷粘土を湿式精製分級して得られた製品の特性値である。

5. 板谷粘土の利用

近年、製紙コーティングおよびフィルター用カオリンに関する研究が進み、その基本的性質が明らかになるにつれて、従来の応用面ばかりでなく新しい用途が開けてき

Table 5 板谷粘土（ジークライト）各製品の特性値

項目	主品名	TMC	M C	A T	S P	N G	GSM	G K
ハンター白色度 (%)		86 以上	86 以上	86 以上	82 以上	80 以上	78 以上	73 以上
水分 (%)		4 ± 1	3 以下	3 以下	1 以下	1 以下	1 以下	0.6 以下
P H (20%スラリー)		4 ~ 5	8 ~ 10	8 ~ 10 4 ~ 6	4 ~ 6 6 ~ 8	4 ~ 6	4 ~ 6	4 ~ 6
篩 残 分 (%)		325 Mesh 0.05 以下	325 Mesh 0.03 以下	325 Mesh 0.05 以下	325 Mesh 1 以下	300 Mesh 1 以下	300 Mesh 3 以下	300 Mesh 3 以下
B 型 粘 度 (60rpmCP)		60% Solid 1000 以下	50% Solid 100 以下	50% Solid 100 以下	—	—	—	—
嵩 比 重 (g/cc)		—	粉末品 0.25 ~ 0.30	粉末品 0.25 ~ 0.30	0.40 ~ 0.55	0.53 ~ 0.66	0.65 ~ 0.75	0.8 ~ 0.9
アマニ油吸油量 (cc/100g)		—	粉末品 55 ~ 60	粉末品 50 ~ 55	25 ~ 30	—	—	—
粒度分布	+ 10 μ m (%)	3 以下	5 以下	7 以下	20 ~ 30	50 ~ 60	70 ~ 80	15 以下
	+ 5 μ m (%)							
	- 10 μ m (%)							
	- 5 μ m (%)							
	- 2 μ m (%)							
化学成分分析	SiO ₂ (%)	55 ~ 56	56 ~ 58	58 ~ 60	88 ~ 90	90 ~ 91	91 ~ 92	92 ~ 94
	Al ₂ O ₃ (%)	28 ~ 30	26 ~ 28	26 ~ 25	6 ~ 7	5 ~ 6.5	5 ~ 6	4 ~ 5
	Fe ₂ O ₃ (%)	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.2 以下	0.2 以下	0.2 以下	0.2 以下
	CaO・MgO (%)	2 以下	2 以下	2 以下	1.2 以下	1 以下	1 以下	1 以下
	TiO ₂ (%)	0.03 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.03 以下	0.03 以下	0.03 以下	0.03 以下
	Na ₂ O (%)	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.03 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下
	K ₂ O (%)	7 以下	6.5 以下	6.5 以下	3.0 以下	1.5 以下	1.0 以下	1.0 以下
	Ig・loss (%)	6 ~ 7	6 ~ 7	6 ~ 7	1.5 ~ 2	1.2 ~ 1.5	1 ~ 1.3	1 ~ 1.3
X 線 回 折 判 定	K : Kaolinite S : Sericite		K・S	K・S Q : α -Quartz	Q・K・S	Q	Q	Q
荷 姿 (NET)	3P-P. B25kg F. B1000kg (800kg)		3P-P. B25kg (粉末品 20kg) F. B1000kg	3P-P. B25kg (粉末品 20kg) F. B1000kg	3P-P. B20kg	3P-P. B25kg F. B1000kg	3P-P. B30kg F. B1000kg	3P-P. B30kg F. B1000kg

た。

以下、板谷粘土の主成分であるカオリンの主なる利用について述べる。

5.1 製 紙

普通の紙はパルプを主成分とし、サイズ剤、充てん剤その他を配合して抄紙される。紙に充てん剤を入れることによりコストの低減、寸法の安定性、紙面の平滑度、光沢性、印刷効果を向上させる。しかし、紙力を弱めるため包装用紙にはあまり多く使用されていない。

充てん剤を添加した紙はそれだけでは未だ最高の印刷に適するほどの平滑度が十分でない。このため、紙の表面をさらに白色度が高い細かいカオリンをカゼイン、澱粉、ラテックスなどの接着剤とともに分散させた水溶性塗料で薄膜状にコートし、カレンダーにて紙面の平滑性と光沢を与える。こうすることにより印刷インキの吸収も均一になり印刷効果も向上する。

充てん剤として使用される紙の中の粘土の量は、新聞紙 0～5（重量%） 筆記用紙 5～10%，画用紙 10～15%，高級印刷紙 30～40%である¹⁾。

洋紙の生産高第1位の米国では、古くから紙のフィルター、コーティング塗料としてジョージア産カオリンが用いられている。前述のようにわが国では製紙に良い粘土が少なく、ろう石（主成分パイロフィライト）の細粉が使用されていたが、本稿で紹介するジークライトという商品名の山形県米沢市に産出する板谷粘土が使用されている。ジークライトはカオリンのほかにセリサイト（雲母の1種）などを含む粘土で、セリサイトは紙の光沢を高めている。

5.2 プラスチック充てん剤

カオリンは珪酸アルミニウム顔料として塗料、顔料の充てん剤として広く利用されているが、有機系溶剤中でのぬれが悪く分散しにくいので実用面が限定されている。

このため、カオリンの表面改質法が研究されている¹⁵⁾。

塩化ビニル被覆電線の絶縁性の低下は、塩化ビニル樹脂および配合剤、着色剤などに含まれる微量の不純物および熱分解によって生成する塩化水素が最も大きな要因と考えられている。したがって、一般に塩化ビニル樹脂の体積抵抗率を向上させるためには、この遊離イオンを固定するような物質を配合することが効果的で、現在、米国から輸入されているクレー No. 30 (Burgess Pigment Co.) および No. 33 (Souther Clay Inc.) などが使用されている。

カオリンを 500～800℃ で焼成すると構造水が脱出

し、もとの結晶構造がなかば崩壊し、多数の吸着活性中心を生じ、この部分に遊離イオンが吸着固定され、絶縁向上の効果が発揮されるものと考えられている。また焼成処理は有機物を分解して白色度を向上させ、微粒のカオリンコロイドの焼成によって粒度をやや粗くし分散しやすくする利点もある。

筆者らは国産のカオリン鉱物を焼成して良質の焼成カオリンが得られるか否かを検討するため、国産カオリンの熱的諸性質、構造変化、白色度、粒度分布、塩化ビニル樹脂の充てん剤として使用した場合の諸性質（混練性、試料の色、体積抵抗率と向上率、熱安定性、加熱変色）などについて研究した。その結果、国産焼成カオリンの混練性、試料の着色、熱安定性、加熱変色は良好であることが判明した。体積抵抗率は一般に米国産 Clay No. 30にくらべて悪い。これはカオリンの精製工程中に含まれる微量の電導性不純物によるものと考えられる。

5.3 ゴムの充てん剤

ゴムの充てん剤としては二層構造のカオリン鉱物が用いられる。カオリン鉱物は未加硫のゴムの生地を硬くし、加硫ゴムに高いモジュラス、引張り強さおよび耐摩耗性を与えるハードクレーとそれほど強度、耐摩耗性を示さないソフトクレーがある。

ハードクレーとソフトクレーは成分的には殆んど差が認められないが、粒径分布、粒子の形状、吸着能などの点で相違がある。焼成カオリンの添加はクロロプレンゴム、ブチルゴムなどの電気的性質を向上させる。

5.4 窯業原料

カオリン鉱物を湿式成形し焼成したものは陶器として日常生活で広く使用される。

カオリン質鉱物を乾式成形し、これを焼成すると湿式法によるものより寸法精度、品質の高い製品を得ることができる。

カオリン質鉱物は硼珪酸ガラス（Eガラス）などの製造原料として使用することができる。

純粋なカオリンを電気溶解し高速の空気流によって吹き飛ばして繊維状にしたものは、優れた断熱性と耐熱性を備えている。

カオリン繊維はパネル工法による大型熱処理炉の築炉、徐冷カバー、溶接作業における温度急変の調節、溶接部分の歪みの発生防止、膨張代の充てん、焼鈍炉インナーカバー、ガスシール、オリフィスリングの断熱などに広く使用されている。

5.5 無機化合物製造原料

群青は一種の珪酸塩で、古くからウルトラマリンとして知られている。

カオリン、ソーダ灰、硫黄、木炭を粉砕混合して空気を断って 500~700°C で数時間加熱すると生成する。組成比によって青緑色、純青色、紫青色になる。耐久性は強いが酸には非常に弱い。

カオリン鉱物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2 \sim 4\text{H}_2\text{O}$) は純度が高いものが得やすいので、ゼオライトAの合成に適している。原料を約 500°C で加熱処理してメタカオリンに変えてからアルカリとともに加熱して結晶化させる。この方法によってゼオライトAばかりでなくゼオライトX、ゼオライトYも合成できる¹⁵⁾。

結晶度の低いハロサイトおよびアロフェンを原料としてもゼオライトAが合成できる。この場合、原料の結晶度が低いので反応性に富み直接アルカリとともに大気圧下で加熱するだけでゼオライトAが生成する。

5.6 化粧品配合剤

カオリンは大きな被覆力を持ち汗を吸収するから皮膚の鎮静、冷却の作用を持っている。タルクと混ぜるとその輝きを消すことができる。しかし、すべりが悪いので15%内外の混合割合にとどめられている。

良質な微粉状カオリン (オスモカオリン) は粗製のカオリンを適当な電解質を含む水中に分散させ、懸濁した微粒子のみを電気泳動によって集めてつくられる。

5.7 医薬品配合剤

カオリンは粘土鉱物の中では小さな塩基置換容量を持っており、1~10meq/100g 程度である。この性質を利用して天然けい酸アルミニウムの名のもとに胃散中に配合されている。また下痢性疾患やアルカロイド中毒の解毒薬として有効である。

また、日本薬局方カオリンとして消炎、鎮痛のパップ剤に配合されている。(パップ剤は、通例、医薬品の粉末と精油成分を含むもので、泥状に製した湿布に用いる外用剤である。) 文献に示されているカオリンパップ剤には、約55%の微粉カオリンが配合されている¹⁷⁾。

5.8 農薬粉剤

板谷粘土の粗粒分は農薬の有効成分に希釈剤として加えられる。なお、希釈剤の性質として粒度分布、見掛け密度、流動性、経時安定性などが重要である。農薬粉剤の処方例として、ツマサイド2%粉剤(固体原体)には97.70%のクレーが、スミチオン2%粉剤(液体原体)には96.70%のクレーが配合されている¹⁸⁾。

5.9 その他

カオリンは上述の他、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系触媒および担体、研磨剤(カオリンと遊離の石英の混合物)、クレンザー、建築用補修バインダー、鉛筆の芯製造の原料などとして用いられる。クレンザーには約90%、HBの鉛筆の芯には30~35%の粘土が含まれている。

また、濁度測定標準試料や日本薬局方試薬としても用いられる。

6. おわりに

カオリン鉱物を主体とした粘土を人類は古くから利用している。現在、粘土質の地球の表面にコンクリート、レンガおよびガラスなどからできている家に住み、粘土を媒介として食物をつくり陶器やガラスの食器を使用し食事をし、カオリンをコートした印刷物を読み生活している。また、カオリンを含む化粧品、医薬品、日用品など日常生活に浸透している。

カオリン資源は世界的に見れば未だ十分な埋蔵量があるが、わが国では良質なカオリン資源が年々乏しくなっている。このため、残された資源の特性に応じた有効な利用は極めて重要であると考えられる。板谷粘土の精製、特性の解明とその利用は一つの指針を示しているように思われる。

最後に貴重な資料を提供くださったジークライト株式会社にお礼申し上げる。

付記 本稿は粉砕 [22], 70~81 (1977) を改稿したもので、記述の一部に重複する箇所があることをお許し願いたい。

文 献

- 1) 倉林三郎: “粘土と暮らし”, 9, 東海大学出版会 (1980)
- 2) 高坂彬夫: カオリン鉱物の精製、特性とその利用粉砕, [22], 70~81 (1977)
- 3) 大蔵省貿易統計閲覧室資料
- 4) 通産大臣官房資源エネルギー統計資料
- 5) ジークライトKK: 会社案内
- 6) 河島達郎, 船山 博: 山形県粘土鉱物の放射化分析第28回粘土科学討論会講演要旨集, 57 (1984)
- 7) 高坂彬夫, 大門芳雄, 遠藤二男: 塩化ビニルフィラー用としてのカオリン鉱物, 材料, 19, [201] 543~549 (1970)
- 8) 高坂彬夫: 微粉体の粒度分布および比表面積測定技術, 粉砕, [32], 54~63 (1988)
- 9) 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)
- 10) 高坂彬夫, 蟹江 守: He-Ne ガスレーザ透過法によるカオリン鉱物のオンライン粒度分布測定, 第25回記念粘土科学討論会講演要旨集, 39 (1981)
- 11) 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)
- 12) Malvern: レーザ回折法による粉粒体粒度分布測定器カタログ
- 13) 高坂彬夫: スラリーの輸送とエロージョン, 材料科学, 16, 75~82 (1979)
- 14) 腐食防食協会: “エロージョン・コロージョン試験法および文献抄録集”, 33, 53 (1984)
- 15) 小石真純, 角田光雄: “粉体の表面化学”, 160~161, 日刊工業新聞社 (1975)
- 16) 富永博夫編: ゼオライトの科学と応用, 79, 講談社 (1987)
- 17) 日本公定書協会: “第10改正日本薬局方解説書”, D-155, A-133, 広川書店 (1981)
- 18) 久保輝一郎, 神保元二, 水渡英二, 高橋 浩, 早川宗八郎編: “粉体 理論と応用”, 971, 丸善 (1979)

特許一言メモ No.101

——日本企業, 米国で特許取得急増——

米国特許・商標局の各国別特許取得動向によると1987年の日本人の特許取得件数は前年比で25.3%増, 同年に成立した米国全体の特許件数の20%に達した。米国人の占める割合は1963~73年は75%であったが, 1987年には52%に。

対照的に日本人は1963~73年はわずか3%であったが

1977年に10%, 1987年には20%と著しい伸びを示した。

日本企業の上位は日立製作所が9,527件で9位, 以下20位に東芝, 23位にキャノン, 29位に富士写真フイルムなどである。(S63. 9. 13日経より)

(特許室)

特許一言メモ No.102

——弁理士法を改正——

特許庁は弁理士法の改正を行う方針を固めた。目的は弁理士の資質向上である。具体案は, 現在弁理士試験合格者には, 弁理士会が40日間の任意研修を行っているが, これを

- ① 一次の択一試験と二次の論文試験合格者に「弁理士補」という資格を新設する。
- ② 「弁理士補」を対象に2年間の研修を義務付け

る。

- ③ このあと三次の口頭試験を受けさせ, 最終的に弁理士の資格を与える。

特許庁ではこのほか, 審査の迅速化のために, 審査官の増員による庁内体制の充実を実施したい意向。

(S63. 9. 17日刊工業より)

(特許室)

新製品紹介

自動サンプル採取機

—オートマチックサンプラー—

インターナショナル事業部*

このたび、米国のグスタフソン社 (Gustafson Inc.) と独占販売提携を行った自動サンプル採取機 (オートマチックサンプラー) は、粉粒体をはじめ、フレーク、スラリー、液体などのサンプリングに広く適用することができ、用途、目的に応じて13機種をとり揃えています。

本機は新設、既設にかかわらず生産ラインの中に容易に取付けられ、粉粒体などのサンプルが自動的に採取できるので、品質管理や製品検査のサンプル採取用として使用できます。代表的な4機種について紹介いたします。

1. D型オートマチックサンプラー

ホッパーや管内を落下中の粉粒体のサンプリングに使用されます (Photo 1)。

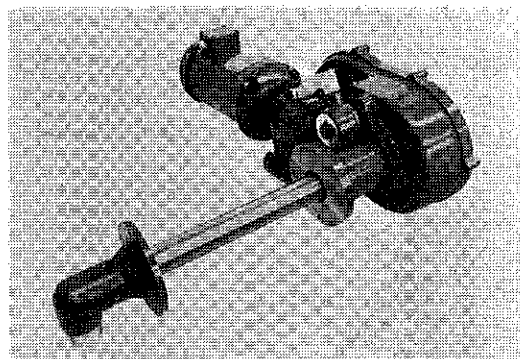


Photo 1 D型オートマチックサンプラー

Fig. 1 に示しますように、D型サンプルチューブは製品の流れに対して垂直に取付けられ、コントローラより電磁弁に通電後チューブが回転し、上部のスロットからサンプルを採取します。同時に、スクリーユの回転によってサンプルを排出口へ輸送します。

* 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

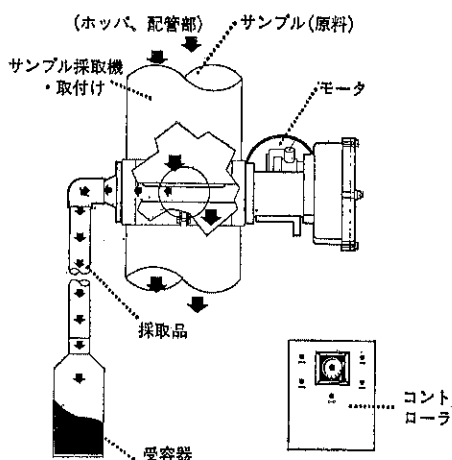


Fig. 1 D型オートマチックサンプラーの構造

◎特 長

- ・最少のスペースで取付けられる。
- ・材質は SUS 304製で清掃が容易

2. L型オートマチックサンプラー

液体ライン、またはタンク内を流動中の低濃度で、さまざまな粘性をもつ幅広いスラリー状原料のサンプリングに使用されます (Photo 2)。

Fig. 2 に示しますように、L型は電磁弁、エアフィル

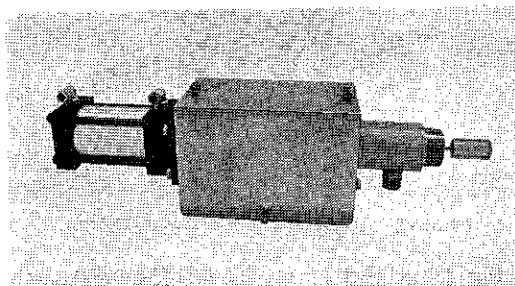


Photo 2 L型オートマチックサンプラー

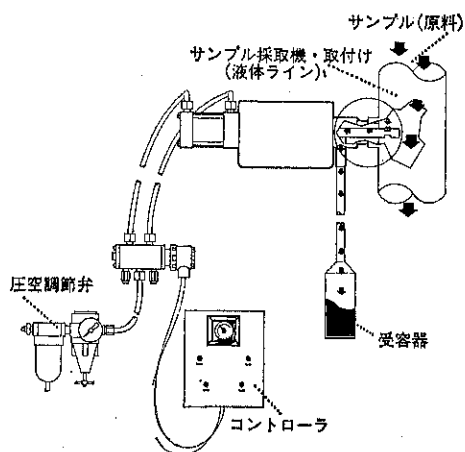


Fig. 2 L型オートマチックサンプラーの構造

タ、レギュレータおよびゲージで構成されています。電磁弁に通電後、圧縮空気でエアシリンダが作動し、サンプリングシャフトがライン中へ挿入と引き出しの往復運動を行います。それによってサンプルを採取し、採取品は下部の受容器へ送られます。

◎特 長

- 液接部の材質は SUS 316 製で、その他の部分は SUS 304製です。
- 作動空気圧力部にはテフロンのシール材を使用しているため長期にわたり使用できます。

3. PC型オートマチックサンプラー

空気輸送ライン中の粉粒体のサンプリングに使用されます。本機は装置の中でサンプル採取を希望する部分に接合させて取付けます (Photo 3)。

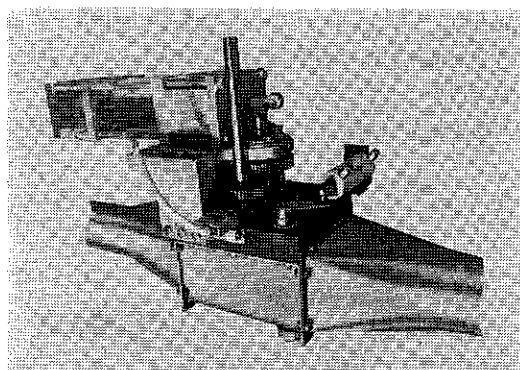


Photo 3 PC型オートマチックサンプラー

Fig. 3 に示しますように、PC型は製品の流れに対し垂直に設置され、電磁弁通電後圧縮空気によりエアシリンダが作動し、採取用回転ディスクが180°回転移動して

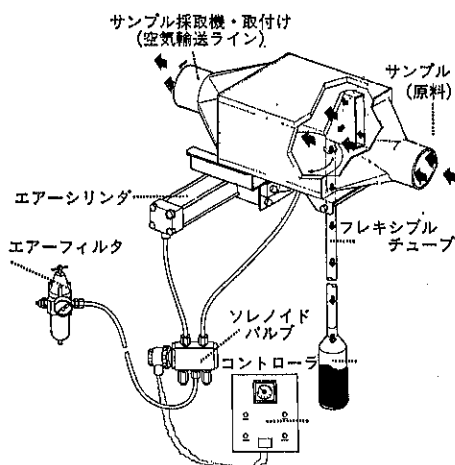


Fig. 3 PC型オートマチックサンプラーの構造

サンプルを採取します。採取品は空気輸送および重力落下により受容器へ送られます。

◎特 長

- コンパクトな設計で、狭い場所でも無理なく設置できます。
- ハウジング、取入口、排出口部の材質は SUS 304 製で回転ディスクおよび保持器にはアルミを使用しています。

4. RX型オートマチックサンプラー

垂直、水平式のシュートや管内に設置することができます。粉粒体を重力落下、吸引、圧送の空気輸送いずれのラインにおいてもサンプリングができます (Photo 4)。

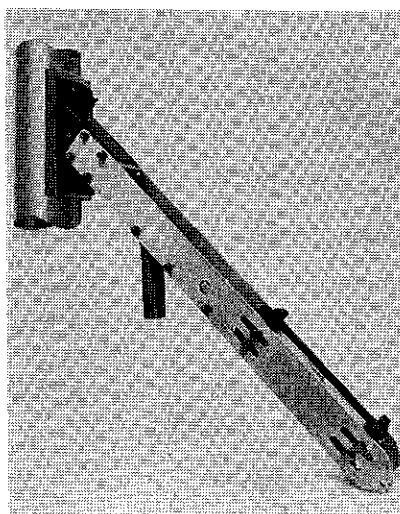


Photo 4 RX型オートマチックサンプラー

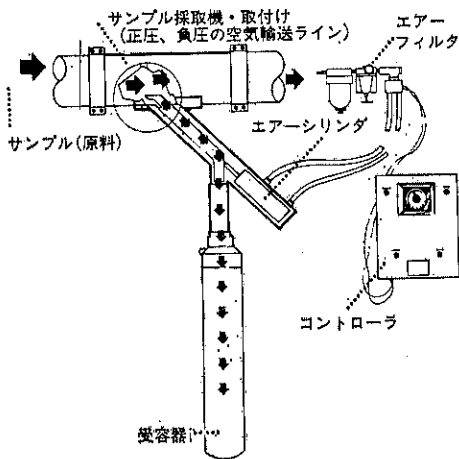


Fig. 4 RXオートマチックサンプラーの構造

Fig. 4 に示しますように、RX型は電磁弁に通電後、圧縮空気によりエアシリンダーを作動させ、チューブのライン中への挿入と引き出しによりサンプルを採取します。ラインと本機の圧力は同じで、採取されたサンプルは重力落下により受容器に送られます。

◎特 長

- ・コンパクトに設計され、保守が容易です。
- ・サンペル受容器までの輸送管には可動部がないので、採取品の粒度や物性が損われません。

特許一言メモ No.103

——日 米 の 特 許 摩 擦——

日米の企業間で貿易摩擦に次ぐ「特許摩擦」が懸念されていることが新聞等で報じられている。

まず第一の原因は、特許の解釈が日米両国で異なる点、特許を広義に解釈すれば米側の主張が、狭い範囲で解釈すれば日本側の言い分が妥当性を帯びる。

第二に技術開発で先行しながら商品化で外国メーカに先手をとられがちな米企業のいら立ちがあり、米企業の立場をさらに強化しようという米政府、議会の動きがある。

これを受けて立つ日本企業の対応は、米国への特許の大量出願や逆提訴がある。また、通産省機械情報産業局長の私的懇談会の中間報告で、“過当競争自粛論”「大量生産、コストダウンによってシェア拡大を図ろうとする従来パターンが通商摩擦の要因。収益を重視する適切な企業行動の確立が急務」と主張している。

(日経ビジネス1687, 10, 5号 Q & A より)

(特許室)

ACM パルペライザ

東京事業本部*

1. 概要

ACM パルペライザは分級機構を内蔵した高速衝撃式の微粉碎機です。内蔵された分級部の回転数と、粉碎機の粉碎条件とを適宜組み合わせることにより、広範囲の粒度範囲（平均径 D_{50} で1000～10 μ m）のものが得られ、衝撃粉碎特有の小型で大容量の処理を行うことができます。又、得られる粉碎品の粒度分布は、粉碎部と分級部との巧みな組み合わせにより、シャープなものとなっています。

用途としては、本機がエアスエプト型のミルであるため、温度上昇が少ない特徴を利用して、粉体塗料（樹脂）や、合成樹脂、食品等の弱熱性物質の粉碎、ハイテクの素材として求められる狭い粒度範囲の要求のもの、他、粒度範囲のシフトの簡便さから汎用機として各種の

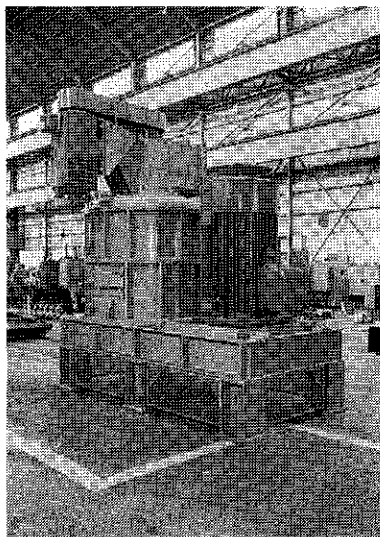


Photo 1 ACMパルペライザ (ACM-300)

* 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)
Tel. (03) 986-8661(代)

応用分野へ適用されています。

なお、 N_2 ガス循環による不活性ガス中での粉碎も可能で、粉碎による品質の劣化を防ぐこともできます。

2. 構造および仕様

機種としては、実験用の IAM (粉碎モータ 0.75kW) から、実用機として ACM-30, ACM-60 の他 ACM-300 (Photo 1) まで大型化が可能となっております。

Fig. 1 に、ACM パルペライザの構造を示しました。

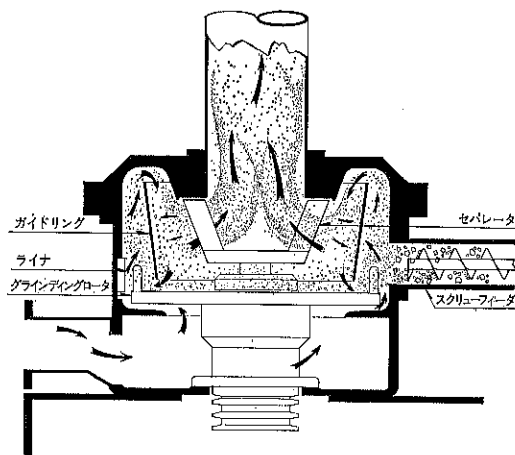


Fig. 1 ACM パルペライザの構造

原料は供給機（スクレューフィーダ）により粉碎部に送られ、高速回転するグラインディングディスクと周囲のライナーとの間で衝撃剪断作用を受け粉碎されます。粉碎された原料はガイドリングによって分級部に導かれ、高速回転するセパレータの遠心力と吸引される気流の向心力とのバランスによって分級作用を受け、微粉はセパレータを通過して機外へ取出され、パルスエア集じん機で捕集されます。一方、セパレータで分離された粗粉は、ガイドリングの内側から粉碎部へもどり、再度粉碎されます。

Table 1 に ACM パルペライザの仕様について示しました。

Table 1 ACMパルベライザの仕様

仕様		型式	ACM-10	ACM-30	ACM-60	ACM-100	ACM-200	ACM-300
所要動力		kW	7.5	22	45	75	150	225
レセパレータ動力		kW	0.75	3.7	7.5	11	15	22
フィーダ動量		kW	0.2	0.4	0.4	0.75	1.5	1.5
風量		m ³ /min	15	45	80	150	300	450
ロータ回転数		r.p.m.	7,000	4,800	2,600	2,200	2,000	2,000
セパータ回転数		r.p.m.	830~2,740	730~2,960	690~2,760	MAX. 1,500	MAX. 1,500	MAX. 1,500
概略寸法	A	mm	1,300	1,800	3,000	2,700	2,700	3,000
	B	mm	1,000	1,200	2,000	2,000	2,000	2,400
	H	mm	1,100	1,300	1,800	2,900	3,100	3,100
概略重量(モータ含)		kg	300	1,000	2,000	5,500	8,000	9,000

3. ACMパルベライザの適用

Fig. 2 に一般的なフローを示します。ACM パルベライザはパルスエアとの接続により能力を低下させずに安定した運転を続けることができ、常に一定した粒度の製品を得ることができます。

Table 2 に ACM パルベライザの適用例について示しました。

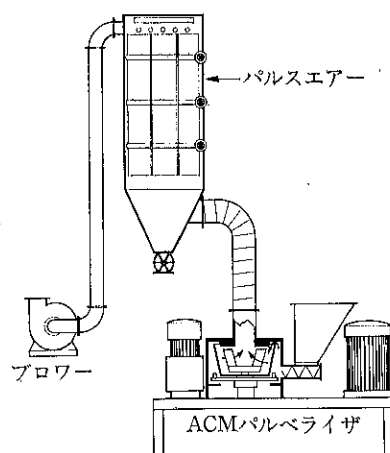


Fig. 2 ACMパルベライザの一般的フロー

Table 2 ACM パルペライザの適用例

原 料 名	型 式	原 料 粒 度	製 品 粒 度	処理能力(kg/Hr)
ト ナ ー	ACM-10	2~3mm	$d_{50} : 40\mu\text{m}$	50
粉 体 塗 料	ACM-10	20mm	150Mesh	100
顔 料	ACM-10	$\phi 5 \sim \phi 15\text{mm}$	325Mesh pass	100
エ ポ キ シ 樹 脂	ACM-10	100Mesh pass 10%	100Mesh pass 88%	100
フ ェ ノ ール 樹 脂	ACM-10	20mm	100Mesh pass 90%	200
農 薬	ACM-10	325Mesh pass 50%	325Mesh pass 95%	400
ゴ ム 薬 品	ACM-10	1~3mm	150Mesh pass 95%	400
P V C	ACM-10	$d_{50} : 65\mu\text{m}$	$d_{50} : 17\mu\text{m}$	200
漢 方 薬	ACM-10	2~3mm	100Mesh pass 91%	50
グルタミン酸ソーダ	ACM-10	$\phi 0.5 \times 3\text{mm}$	325Mesh pass 95%	150
コ ン ス タ ー チ	ACM-10	200Mesh 凝集体	200Mesh pass 98%	150
脱 脂 大 豆	ACM-10	30Mesh 程度	100Mesh pass 94%	150
ブ ド ウ 糖	ACM-10	100Mesh pass 30%	100Mesh pass 64%	400
コ コ ア	ACM-10	$\phi 5\text{mm}$	100Mesh pass	150
ソ ル ビ ッ ト	ACM-10	$\phi 1 \sim \phi 5\text{mm}$	200Mesh pass 97%	10
蟹 殻	ACM-10	24Mesh pass 16%	250Mesh pass 70%	100
海 老 の 頭	ACM-10	フィッツミル粗砕品	200Mesh pass 98%	50
グ ル テ ン ミ ール	ACM-10	8~16Mesh 程度	100Mesh pass 92%	100
水酸化アルミニウム	ACM-10	$44\mu\text{m}$ pass 45%	$d_{50} : 8.7\mu\text{m}$	100
ホ ワ イ ト ベ ッ パ ー	ACM-10	$\sim \phi 6\text{mm}$	65Mesh pass 98%	200
茶	ACM-10	$5 \times 5 \times 0.5\text{mm}$	AV $10\mu\text{m}$	30
染 料 中 間 体	ACM-30	60Mesh pass 33%	60Mesh pass 100%	2,000
グ ア の 実	ACM-30	200Mesh pass 80%	200Mesh pass 90%	100
ス テ ア リ ン 酸	ACM-30	10mmフレーク状	100Mesh pass	300
酸 化 チ タ ン	ACM-30	2~3mm	400Mesh pass 99.9%	600
シ リ カ	ACM-30	20mm	$10\mu\text{m}$	500
ガ ラ ス 粉	ACM-30	60Mesh	$44\mu\text{m}$ pass 90%以上	150
小 麦 粉	ACM-60	5~100Mesh	70Mesh pass	1,500
C M C	ACM-60	1~3mm繊維状	200Mesh pass 99%	200
デイレードコークス	ACM-60	8mm以下	200Mesh pass 90%以上	500
活 性 炭	ACM-60	AV 100Mesh	200Mesh pass 90%以上	1,100
ゼ ラ チ ン	ACM-60	2mm程度	60Mesh pass 90%	140
魚 粉	ACM-300	2~3mm	100Mesh pass 80%	4,000

(注)上記データは機種選定時の参考例を表示したものです。ご採用の際は、貴社原料でテスト等によりご確認ください。
テストおよび委託加工をご希望の際はご相談ください。

新製品紹介

浸透速度測定装置 ペネトアナライザ

研究開発本部*

1. はじめに

浸透速度測定装置ペネトアナライザは粉体、多孔質、繊維、紙などの材料と液体との親和性（濡れ性）を評価する測定装置です。

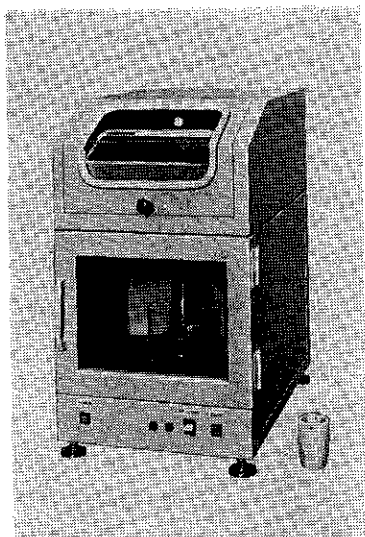


Photo 1 測定器本体

一般に材料と液体の親和性が良好な場合、材料と液体が接触すると、その毛細管現象によって媒液が材料の細孔内に浸透し上昇します。その浸透する速度は親和性が良いもの程、急激に浸透し、材料と媒液の親和性に密接に関係し、一般に次の Washburn 式で示されます。

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

ここで l : 浸透液高さ、 t : 浸透時間

γ_L : 媒液の表面張力 η_L : 媒液の粘度

r : 毛細管半径 θ : 接触角

ペネトアナライザは浸透液高さのかわりに、浸透す

る媒液の重量を高精度の電子天秤によってリアルタイムでパソコンに読み取り、測定終了後にパソコンに格納されたデータからディスプレイ画面およびX-Yプロッタに浸透曲線を描き出し、その親和性を評価するものです。

これによって、粉体や多孔質、繊維などの各種材料と液体の親和性（濡れ性）、粉体の液中への分散性、材料自体の表面特性などの評価ができます。

2. 構成

測定装置は応答速度を速くした電子天秤と、媒液を満した受皿を昇降させる昇降装置を内蔵した測定器本体、パソコン、X-Yプロッタ（もしくはプリンター）で Fig. 1 のように構成されます。

粉体の場合、セルに粉を充填し天秤の床下から吊り下げます。紙などの繊維状や多孔質物体ではテストピースをクリップで吊り下げます。

媒液を充滿した受皿は昇降装置の上に載せます。

パソコンからの指令により、リレー駆動インターフェイスを介して一定速度で昇降装置が上昇し、受皿の液がセルやテストピースと接触すると、その吊り下げ重量が変化し、これをパソコンが常にモニタリングしており、この液面がセルと接触した時点から測定を始めます。

X-Yプロッタは浸透速度の測定終了後、パソコンに格納されたデータを図形で表示出力するものです。

X-Yプロッタのかわりに、プリンターでデータを出力することも可能です。

3. 用途・適用分野

浸透速度を測定することによって、粉体や多孔質、繊維などの材料と液体の親和性（濡れ性）の評価ができます。また、この親和性から粉体の液中分散性の推定、あるいは材料自体の微細表面特性の評価も行なえます。

Fig. 2 に同一材料に対する各種液体の親和性の比較を示します。これより、四塩化炭素が最も親和性が良好でエチルアルコールが、テストした液体では一番親和性

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

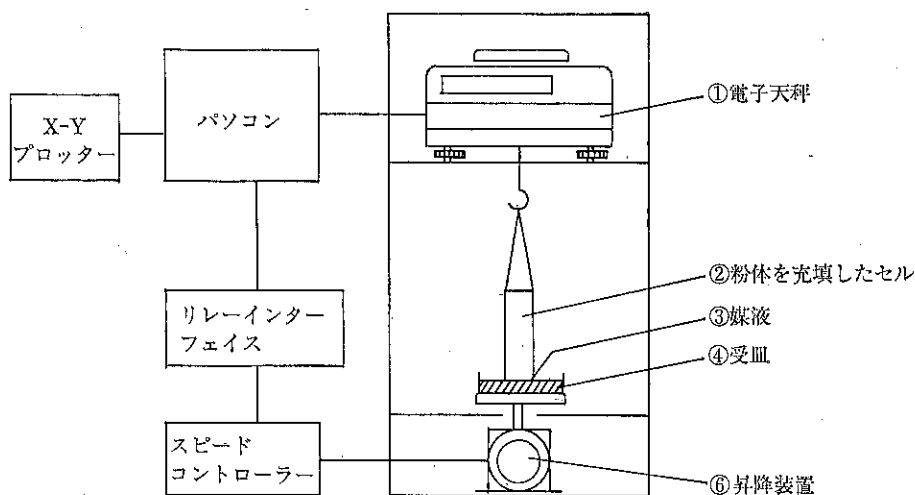


Fig. 1 浸透速度測定装置の構成

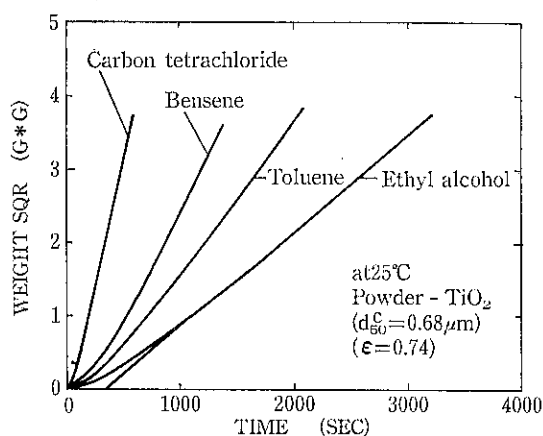


Fig. 2 酸化チタン各種媒液の親和性の比較

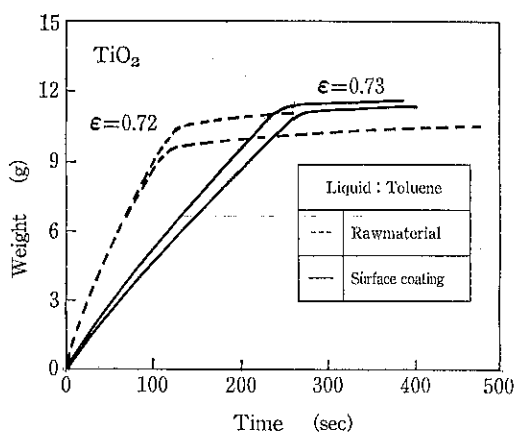


Fig. 3 浸透速度に及ぼす表面処理の影響

が低いことがわかります。

Fig. 3 に化学的に表面処理した酸化チタンと、未処理の酸化チタンについて、その浸透速度を測定した例を示します。

この測定から表面処理することによって、明らかに浸透速度が変化しており、表面特性の識別ができます。

このように塗料、薬品、化粧品、セラミックスなどの粉体や、紙・繊維さらに多孔質材料の分野で測定がおこなえます。

4. 特 長

1. 測定が簡単

粉体をセルに充填し、媒液を受皿にセットするだけ

で、パソコンが自動的に測定します。

紙・繊維でも、粉体と同様に簡単に測定できます。

2. 正確な測定

浸透する液体の重量をリアルタイムで秤量するため浸透途中の状態も測定できます。

また電子天秤を使用しているため、最も基本的で信頼できる測定値が得られます。

3. 再現性の向上

セルは特殊な材質を用い、口径を大きくしておりますのでセル壁面効果による影響が少なくなっています。

またオプションのタッピング装置を用いると、さらに均一な充填が可能で、再現性の向上がはかれます。

Table 1 仕 様

	標 準 型	高 精 度 型
測 定 方 法	浸透液重量の秤量による浸透速度測定	
電 源	単 相 100VAC	50/60Hz 200VA
精 度	10mg 1秒単位	(0.1~1mg) (0.1~1秒) プログラムで可変
測定出力形式	RS 232 C シリアル通信による伝送	
測定プログラム	測定用プログラム, X-Yプロッタ出力プログラム 但しプログラムは標準型 高精度型別に付属, 互換性なし	
本 体 寸 法	幅300×奥行450×高さ500mm	
重 量	約 30kg	約 35kg
オ プ シ ョ ン	① 16ビットパーソナルコンピュータ (8ビット機も可能) ② X-Yプロッタセントロニクス仕様8色カラー ③ タッピング装置 (パウダテスタ同等品) 毎秒1回ストローク 10mm	

5. おわりに

本測定装置の姉妹機として高精度天秤を内蔵した高精度ペネトアナライザも用意してあります。

高精度型では、浸透速度の遅い材料や、浸透量が極めて少ない紙や繊維などの測定に有効な機種となっています。

標準型と高精度型ペネトアナライザの仕様を Table 1 に示します。

高精度型の測定例を Fig. 4 に示します。これより初期浸透期間以降は紙の浸透においても $W^2 \propto t$ の関係があり、Washburn 式に近似できることが判ります。

このペネトアナライザは当社技術開発センター測定室に常備してありますので、測定を希望される方は御利用下さい。

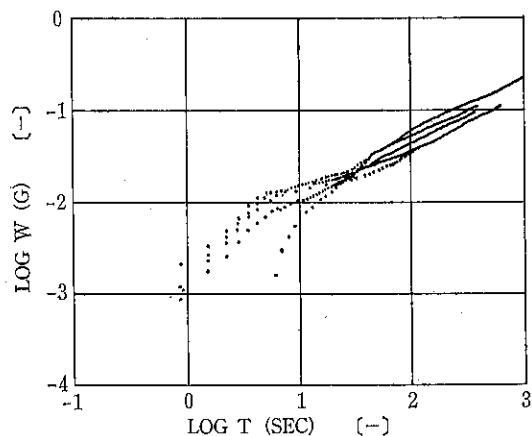


Fig. 4 紙の水に対する浸透速度

ホソカワ ニュース

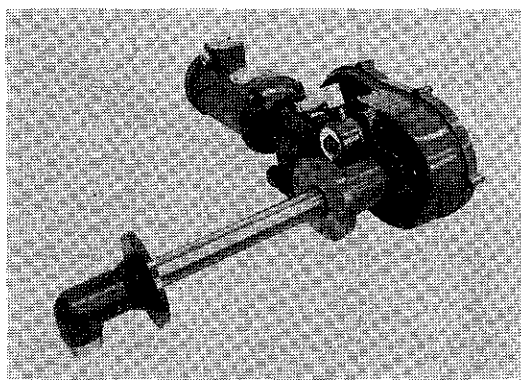
○ 第5回国際経営会議、R&D会議の開催

昭和63年4月15日から23日までの9日間、ホソカワグループの第5回国際経営会議とR&D会議がホテルニューオータニを中心に開催されました。

同会議には海外9カ国から35名、日本側から80名が参加し、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ました。

○ 米国社と自動サンプル採取機の販売提携

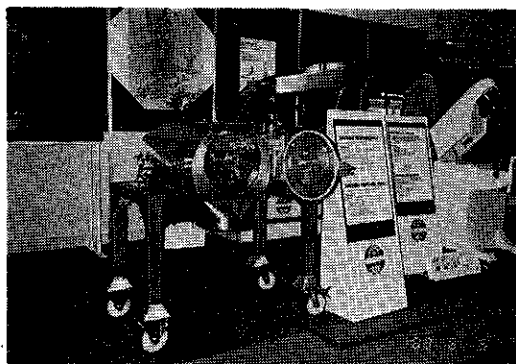
昭和63年5月、当社は米国のグスタフソン社と自動サンプル採取機（オートマチックサンプラー）について独占販売提携契約を締結いたしました。



本機は粉粒体をはじめフレーク、スラリー、液体などのサンプリングに広く適用することができ、用途目的に応じて多くの型式があります。生産ラインの中に容易に取付けられるので、品質管理や製品検査のサンプル採取機として注目されています。（写真はD型）

○ 西独のアヘマ'88出展

3年ごとに開催される世界最大規模の化学機械装置展示会であるアヘマ'88が昭和63年6月5日から11日までの1週間、西独のフランクフルトで開催されました。当社はホソカワミクロンヨーロッパ社を通じてメカノフュージョンシステムをはじめ粒子帯電量分布測定装置「イースパートアナライザ」、乾燥機「ナウタミキサ（リアクタ）NXV型」、微粉砕機「ACMパルペライザ」など二十数台を出展し、多数の引合いが寄せられ盛況でありました。



○ 「ホソカワミクロンのM&A戦略」（福山健著）がダイヤモンド社から出版

昭和63年7月、当社を単独で紹介した上記単行本がダイヤモンド社から出版されました。

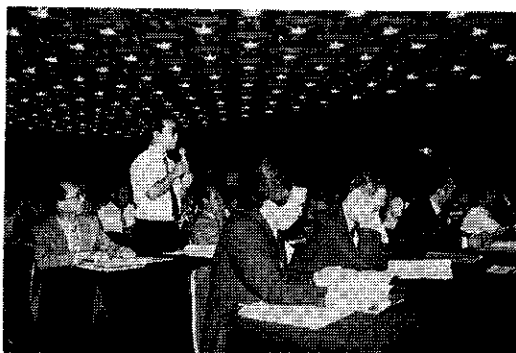
福山健氏（現代情報工学研究会代表幹事）の徹底密着取材によって、当社が今日まで海外企業をグループ化



してきた背景と経営戦略、思想などを克明に追いながらM&Aの実態が解明され、国際化の真の意味を探る手引書でもあります。

○ 粉体工学に関する講演討論会の開催

昭和63年8月26日、粉体技術談話会主催の「第22回粉体工学に関する講演討論会」が東京のサンシャイン



シティプリンスホテルで約260名参加のもとに盛大に開かれました。

今回のテーマは複合粒子の特性と評価、粒子の複合化技術の応用で、各大学の先生方や当社研究員による興味深い講演発表と活発な質問が寄せられ参加者の関心の高さをうかがわれました。

○ 増 資

昭和63年9月、当社は資本金を14億7,660万円から19億5,540万円に増資いたしました。

○ 株式会社エン지니어リングにアルピネ社粉体機器の国内販売代理権を供与

昭和63年10月、当社は昨年秋に新たにホソカワグループに加えた欧州最大の粉体機器メーカーである西独アルピネ社の粉体機器の販売について、当社が製品を製造し、その販売を伊藤萬機グループの株式会社エン지니어リングが日本国内で総代理販売する契約を結びました。

○ オリエント化学工業㈱と乾燥システムの販売提携

昭和63年10月、当社はオリエント化学工業㈱と加熱管式乾燥濃縮装置「クラックスシステム」の販売提携契約を締結いたしました。

本システムは溶液またはスラリー状の原液から揮発性の成分と非揮発性の成分を加熱、蒸発により瞬間的に分離する新技術です。従来より処理不可能と思われていた原液を一工程で乾燥物と溶剤に分離できる場合が多く注目されています。

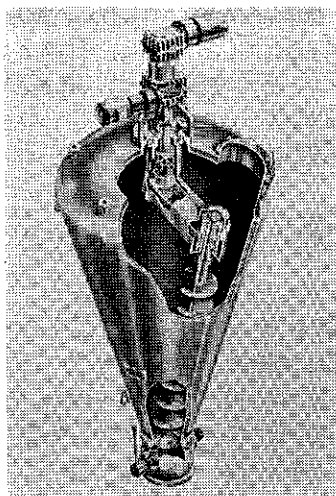
○ アルピネ社、インフレーションフィルム成形装置の販売開始

昭和63年11月、当社はプラスチックフィルムの分野で30年以上の実績をもつアルピネ社のプラスチック・インフレーションフィルム成形装置をアルピネ事業部を通じて本格的に販売活動を開始いたしました。そして、11月10日から15日までの6日間、インテックス大阪で開催された「第12回日本プラスチック・ゴム見本市」に機器と製品サンプルを出展いたしました。

本装置は、特に高密度ポリエチレンフィルムの成形分野では欧米において圧倒的な納入実績があり、その単層から多層に至る成形技術レベルの高さには定評があります。

○ 海外関係会社より新型乾燥機の技術導入

昭和63年11月、当社は海外関係会社のホソカワミクロンヨーロッパ社より乾燥機「マイクロヴァック ドライヤ」の技術を導入し国産化を進めることになりました。そして、'88粉体工業展に出展し多数の注目を



集めました。

本機は混合機・反応機「ナウタミキサ（リアクタ）」の上蓋部にマイクロ波加熱装置（マグネトロン）を組み込んだ新しいタイプの乾燥機で医薬品、化粧品、食品、ファインケミカル、プラスチックなどの分野に幅広く適用することができます。マイクロ波エネルギーの利用により乾燥時間が大幅に短縮できるなど、すぐれた特長を多くもっています。

○ '88粉体工業展出展

本年で第7回目を迎える上記展示会が昭和63年11月7日から11日までの5日間、東京国際見本市会場（晴海）で開催されました。



当社は今回も出展会社のうちで最大規模の27小間に、メカノフュージョンシステムをはじめ粉体処理システムを構成する粉碎機、分級機、混合機、乾燥機、集塵機、供給排出機、測定機などを数多く出品いたしました。会期中のご来場者は3,700名に達し、随所で活発な商談が進められ盛況でありました。

また、粉の広場の「粉体機器博物館」では昭和初期

の当社製微粉碎機ミクロンミルほかの昔懐かしい粉体機器が展示されました。さらに、今回新たに企画されたワークショップ（製品発表会）では新素材を創造する最先端技術のメカノフュージョン システムについて講演発表が行われ好評を頂きました。

出展機種

- | | |
|---|---------------------------|
| 1. メカノフュージョン システム | |
| 2. 超微粉碎機 | ミクロンジェット |
| 3. 湿式超微粉碎機 | アクアマイザ |
| 4. 微粉碎機 | ACMパルベライザ |
| 5. 微粉碎機 | ミクロン パーテックミル |
| 6. 中 碎 機 | フィッツミル |
| 7. 乳 化 機 | ディスパミル |
| 8. 分 級 機 | ファイン シャープ セパレータ |
| 9. 混 合 機 | サテライト ミキサ |
| 10. 造 粒 機 | チルソネータ |
| 11. 乾 燥 機 | マイクロヴァックドライヤ
(新製品) |
| 12. 乾 燥 機 | ミクロンサーモプロセッサ |
| 13. 供給・排出機 | フロートロン |
| 14. 供給・排出機 | ロータリバルブ |
| 15. 集 塵 機 | パルスエアー |
| 16. 集 塵 機 | キャビネット コレクタ
(スイングアーク付) |
| 17. 粉体特性測定機 | パウダテスト |
| 18. 吊下げ式粉体層付着力測定機 | コヒテスタ |
| 19. 浸透速度測定装置 | ペネトアナライザ |
| 20. 試験室用乾式篩分機 | マイクロPSA |
| 21. 自動サンプル採取機 | オートマチック サンプラー |
| 22. ESB粉体塗装機 | |
| 23. 機能性粉体塗料（メタリックパウダーコーティング、ホーローパウダーコーティング） | |
| 24. 工業用掃除機 | スーパークリーナ |

特許一言メモ No.104

——願書への IPC 記号の記載業務——

昭和59年4月より特許、実用新案の願書には IPC（国際特許分類）記号を記載することが義務付けられた。

記載する位置は願書の右上余白部分で右図（参考）のように記載する。枠は設けても設けなくてもよい。

これによって、特許庁では出願されてきた書類の初期の分類分け業務が効率的におこなえ、省力化が図れることになると説明している。これからは「国際特許分類

表」（特許庁編，発明協会発刊）を手元に置き出願の都度開くことになる。

（参考）IPC（国際特許分類）記号の記入例

国際特許分類

サブクラス	グループ
B 65G	33/00

（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記事、この場合特に著者の意見や見解を盛り込んだ入門的にわかり易く説明したもの。

1. 4 参考資料

粉体工学に関連する研究や調査などのメモ、記録、あるいは装置の設計、運転、測定等に必要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したもの。

1. 6 随筆

1. 7 その他

2. 原稿の編集

1) 研究報告および技術報告につきましては査読委員の査読結果に従って訂正を求めることがありますので御協力下さい。

2) 原則として年1回発行します。

3) 抜刷を御希望の場合は編集事務局へ御連絡下さい。実費にてお願いいたします。

4) 掲載済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 平成2年2月末日

原稿締切 平成元年8月末日

編集後記

* 昨年8月26日、粉体技術談話会主催で開催された「第22回粉体工学に関する講演討論会」の内容を特集として掲載いたしました。

テーマとして“粒子の複合化技術とその特性評価”を採り上げ、6件の講演と熱心な討論が行われました。250名を越える参加者の熱気で会場のサンシャインプリンスホテルは包まれ、近年注目されている複合化技術に対する関心の深さを見る思いがしました。

* 本誌の巻頭言を今度粉体技術談話会の会長に御就任されました吉岡先生にお願いしました。

吉岡会長の含蓄のあるお言葉、期待にそむかないよう本誌の編集に当たってゆきたいと存じますので、読者諸氏の御鞭撻と御協力をお願いします。(F. N.)

“粉碎” No. 33 1989年

平成元年4月15日

印刷

平成元年4月20日

発行

編集発行責任者

横山 藤平

発行者

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

世界の粉体技術 を融合

粉体技術連峰
の形成

- 優れた製品の
峰々
- 山麓に広がる
周辺技術の
開発



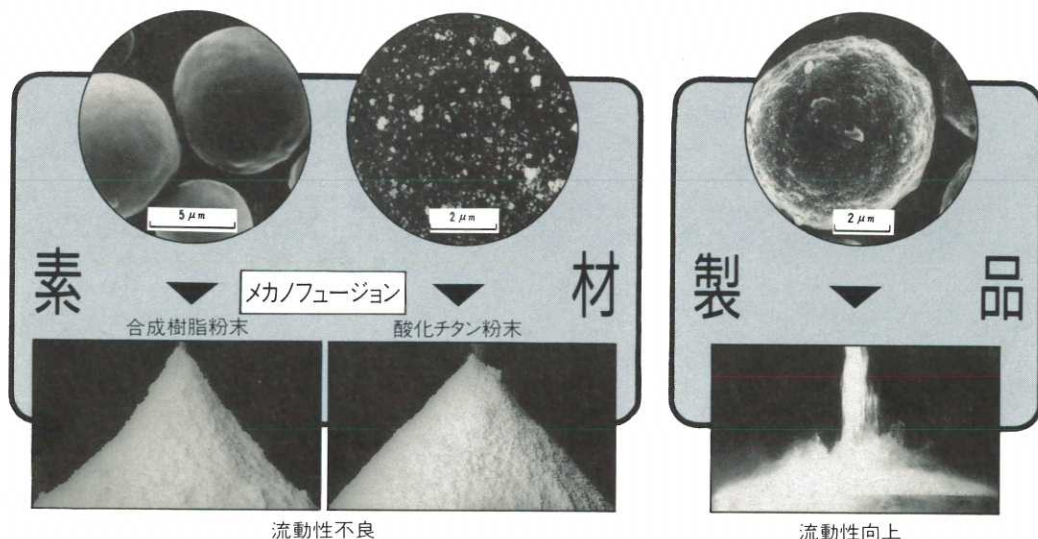
グローバル なネットワーク

粉体技術の国際分業、
国際協力体制の推進

新素材の未来を拓く“メカノフュージョンシステム”

複数の異なる素材粒子に或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。

粉体物性をコントロールするメカノフュージョン



テストおよび委託加工をご希望の際はご相談ください。



ホソカワ ミクロン 株式会社

本社 大阪府大阪市中央区本町3丁目5番7号 〒541-0861 ☎(06) 263-2555 ・FAX(06) 263-2552
大阪営業部 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地 〒573-0861 ☎(0720) 55-2221 ・FAX(0720) 68-0164
東京営業部 東京都豊島区東池袋3丁目1番1号 〒170-8661 ☎(03) 986-8661 ・FAX(03) 986-8854
(サンシャイン60)