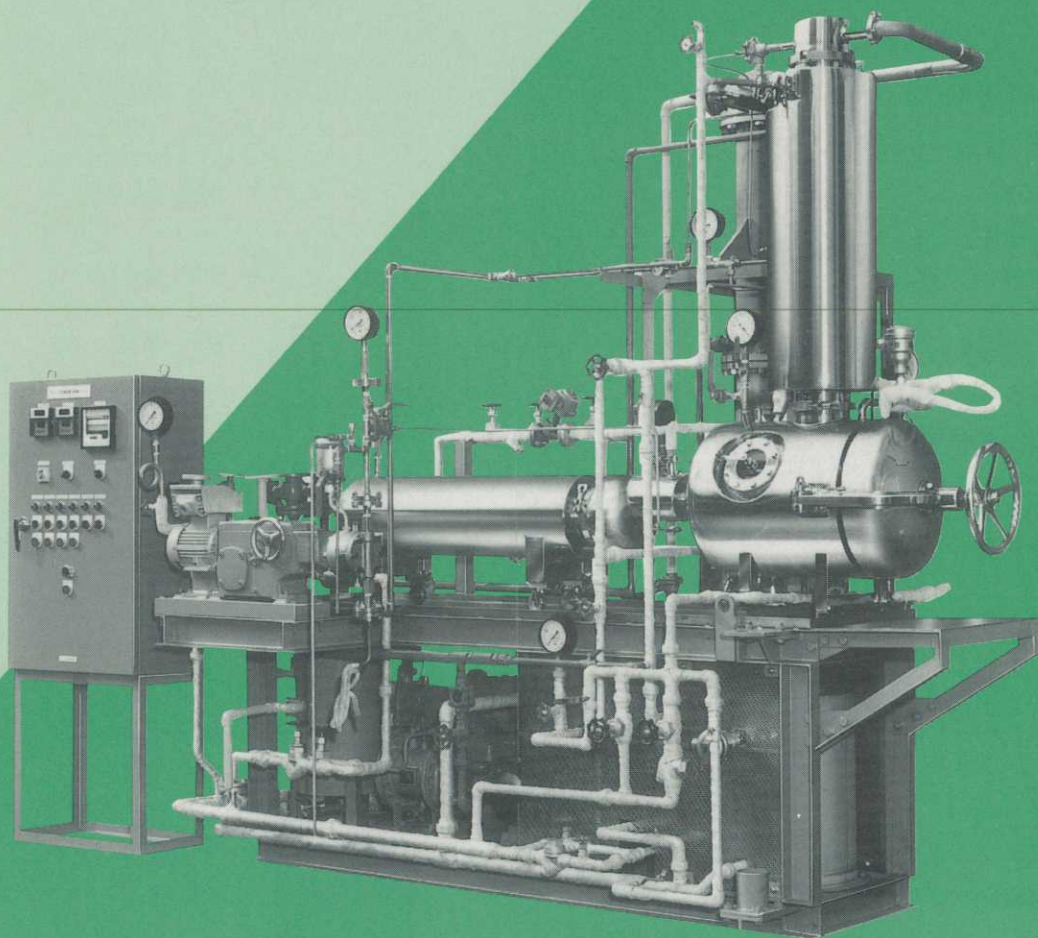


粉 碎

THE MICROMERITICS

No. 34 1990



ホソカワミクロン株式会社
粉体工学研究所

【巻頭言】	ある蹉跎の話……………	荒川 正文………… (2)
【研究報告】	転動ボールミルによる石灰石粉末の微粉碎 —粉碎途上における空気中の水分収着の影響—	東京理科大学 菅沼 彰………… (4) 藤井 泰久 濱田 俊孝
【研究報告】	分離した複数球形粒子のビデオ計測による 粒度分布測定……………	北海道大学 篠原 邦夫………… (10) 石原 透
【研究報告】	粉体間固相反応モデルにおける接触“点”の 有効厚み……………	北海道大学 郝 玉軍………… (19) 田中 達夫 清水 晃
【研究報告】	凹凸輪郭粒子の形状解析……………	北海道大学 柴田 俊春………… (25) 相田 敏春 明 一郎 山口 賢治
【研究報告】	ホッパーの重量制御 —セルフチューニングコントローラの適用—	山口大学 和田 憲造………… (33) 戎井 昌英 早野 延男
【随筆】	超微粉碎の評価と規格化……………	山形大学 神田 良照………… (39)
【参考資料】	固体有機化合物の自動酸化の アレニウス・パラメータについて……………	北海道大学 梁 華………… (42) 田中 達夫
【参考資料】	粉体の表面改質による粒子設計と粒子界面制御	東京理科大学 本田 宏隆………… (49) 小石 真純
【参考資料】	カルバマゼピン結晶多形の溶解挙動(2)…………… —溶解度, 溶解速度測定と溶解熱, 溶出熱, 転移熱, 転移温度, 溶解の活性化エネルギー—	昭和大学 金庭 延慶………… (56) 涉 信敏, 大塚 誠 市川 順一, 山口 哲夫 林 健児, 梅沢 修 川上かつみ, 浅海 博子 鷲見 正宏
【参考資料】	低速高濃度空気輸送……………	大阪産業大学 森川 敬信………… (66)
【総説】	磁性流体中の粒子配列構造について……………	豊橋技科大学 増馬 慶孝………… (72) 古内 正美 後藤 圭司
【随筆】	コスタリカ出張記……………	名古屋大学 花市 敬正………… (77)
【総説】	クロマトグラフィー技術の粒度分布測定への応用 —FFF 法と HDC 法—……………	京都大学 森 康維………… (80)

【解 説】	粉粒体設計における熱物理学…………… 秋 田 大 学 牧野 和孝…… (92)
	北島 正裕
	野中 元

＜特集＞ 新素材製造プロセスにおける粉体工学

メカノフュージョンの新素材開発への応用…………… ホソカワミクロン	内藤 牧男……(107)
—超電導材料, 金属・セラミックス複合素材など—	吉川 雅浩
アモルファス固相からの結晶性微粒子の	
生成とその応用…………… 京 都 大 学	小久保 正……(117)
メカニカルアロイングによるアモルファス粉の	
形成過程…………… 名 古 屋 大 学	水谷字一郎……(123)
流動層による複合粒子の製造…………… 東 京 農 工 大 学	堀尾 正毅……(134)
	塚田まゆみ

【技 術 情 報】	ホソカワミクロンの分級機シリーズ化を推進	
	…………… ホソカワミクロン 粉体システム事業本部……………	(150)
【新製品紹介】	メカノフュージョン技術による高温	
	超電導体用超微粒子加工システム… ホソカワミクロン 粉体工学研究所……………	(152)
【新製品紹介】	不可能を可能にする新しい瞬間真空乾燥システム	
	“クラックス・システム”について ホソカワミクロン 前 川 義 裕……………	(154)
【新製品紹介】	ALPINE インフレーションフィルム	
	テスト装置について…………… ホソカワミクロン プラスチック事業部……………	(160)
	ホソカワ ニュース……………	(163)

豆 ニ ュ ース	第23回粉体工学に関する講演討論会……………編 集 部……………	(48)
----------	----------------------------------	------

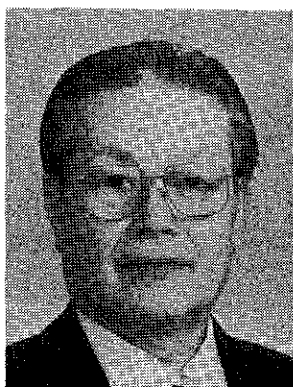
特許一言メモ	日米の特許制度のちがひ (米国特許弁理士 日高賢二郎氏の話) (No. 105)……(32) TI の IC 特許, 30年ぶりに成立 (No. 106)……(41) 平成2年10月より電子出願受付 (No. 107) ……(65) 改正された特許明細書の書き方 (No. 108)……(76) 商標公報に国際分類併記 (No. 109)……(91) 平成2年より国際特許分類は第5版に (No. 110)……(91) New-SDI 抄録シート (No. 111)……(149) 特許庁新庁舎完成 (No. 112)……(151) 発明の日と科学技術週間 (No. 113)……(159)
--------	---

Original Reports :

• Fine Grindings of Limestone Powder by Tumbling Ball Mill	
—Influence of Air Humidity Sorption during Grinding—	A. Suganuma…… (4)
	Y. Fujii
	T. Hamada
• Measurements of Size Distribution of Separate Spherical Particles by Video System	K. Shinohara…… (10)
	T. Ishihara
• Effective Thickness of a Contact “Point” in the Solid Reaction Model of Particulate Matters	Yu-Jun Hao …… (19)
	T. Tanaka
	A. Shimizu
• The Analysis of Asperity Particles……………	T. Shibata …… (25)
	T. Aida
	I. Akashi
	K. Yamaguchi
• Weight Control of a Hopper	
—Application of Self-tuning Control—……………	K. Wada …… (33)
	M. Ebisui
	N. Hayano

【表 紙】	瞬間真空乾燥システム“クラックスシステム”(8MB型) (関連記事を154頁に掲載いたしておりますので参照下さい)
-------	--

“あるさてつ 蹉 跌 の 話”



荒川 正文*
Arakawa Masafumi

皆さんは S. P. ラングレー (1834~1906) という名を聞かれたことがおありだろうか。20世紀初頭、1901年にはじめてガソリンエンジン付模型飛行機の実験に成功し、引続いて人類最初の飛行を試みた人である、1903年10月7日、ワシントンDCのボトマック川で船上のカタパルトから54馬力のエンジンを装備した飛行機による飛行を試みて失敗し、続いて12月8日に再度試みたが不成功に終わった。その僅か9日の後、同じアメリカのノースカロライナ州キティホークの海辺でライト兄弟がはじめて59秒間、260mの飛行に成功するのである。

はるか遠い昔から人間は鳥のように空を翔ぶことを夢見た。クレタの王によって高い塔に閉じこめられたイカロスが父の作った翼をつけて大空に翔びたったのは人間のあこがれが生みだした物語りの一つである。とともに、太陽に近づきすぎて墜死した結末は、人間がその能力以上のものを望むことに対する戒めであったろう。それにもかかわらず、その後、数多くの人々が鳥のような羽根をつけて空を目指し、失敗を重ねた。飛翔に対する理論と実験の裏づけをした研究がはじまったのは19世紀の半ばになってからである。最初に翔んだ人はオットー・リリエントールである。子供の頃から弟とともにコウ

* 粉体工学会 副会長
前京都工芸繊維大学 教授

ノトリの飛翔を観察しつづけた彼は、この鳥がときには襲ってくる敵の方に向かってさえも暫く走らなければ空中に浮かびあがれないことを知った。さらに鳥の翼の構造を詳しくしらべ、それらの結果をまとめて「飛行術の基礎としての鳥の飛行」として1889年に出版した。この基礎にたって曲面翼のグライダーを製作し、19mの飛行に成功したのは1891年29歳のときであった。その後も研究と改良を重ね、2000回以上におよぶ飛行の末1896年8月乱気流にまきこまれてイカロスのように墜ちて死んだ。

彼の初飛行の前年、1890年にフランスでクレマン・アデルが飛行を試み成功したが着陸に失敗して機体が破壊したといわれる。フランスで飛行機を Avion というのは彼のつくった機体の名前からきている。リリエントールが墜死したころ、アメリカのライト兄弟は風洞実験を繰返して複葉グライダーによる飛行を繰返していた。彼等がコウノトリの助走に対応する相対的な向い風を12馬力のガソリンエンジンとプロペラの推進力におきかえて初飛行に成功したのは最初に述べたように1903年12月のことであった。蒸気機関にくらべてはるかに軽量のガソリンエンジンは1880年にダイムラアによって発明され、すでに1900年ツェッペリンの飛行船によって推進機として成功していた。空を翔びたいという人間の夢を実現させたのは、リリエントールの理論と、この時代に急激に発達した機械工業、材料科学の成果、さらにそれら

を結びつけた人々の努力であった。

さて、ラングレーはライト兄弟に先んじられ、その後は飛行機の検討を試みることなく3年後に世を去った。さらに何年かの後、彼が実験に失敗した機体を友人達が修理して飛行を試みたところ立派に飛んだのである。さらに失敗の原因をしらべると実は用いたカタパルトに欠陥があったことがわかった。初速を与え、機体を浮揚するのに必要な発射装置に原因があることがどうしてわからなかったのだろうか。ライト兄弟もカタパルトは使用していたのである。ライト兄弟の成功に先立つこと3カ月の第1回の実験において彼がカタパルトの性能不十分に気づいていたら人類初飛行の栄冠はラングレーの上に輝いていた筈である。

私はラングレーの飛行機に関する研究の進め方について詳しくは知らない。しかし、浮力の獲得に必要な初速の重要性をはっきりと認識していなかったのではないかという気がする。ライト兄弟の機体にくらべて4倍も大きいエンジンを搭載した飛行機をもちあげるためにはカタパルトの役目はきわめて大きかったであろう。これが十分な風洞実験を重ねた実験者との差になってあらわれたのではないだろうか。ワシントンDCのスミソニアン博物館を訪ねたときにもこのあたりの説明はなかったように思う。基礎の確立と実験の積み重ね。粉の世界でもと自戒することしきりである。

転動ボールミルによる石灰石粉末の微粉碎

——粉碎途上における空気中の水分収着の影響——

Fine Grinding of Limestone Powder by Tumbling Ball Mill

——Influence of Air Humidity Sorption during Grinding——

菅沼 彰* 藤井 泰久* 濱田 俊孝*
Akira Suganuma Yasuhisa Fujii Toshitaka Hamada

Abstract

Fine grinding experiments of limestone powder using a small tumbling pot mill were done to confirm the grinding aid effect of water sorbed from the atmosphere by powder during powder sampling procedures. The repeat of pot opening and powder sampling during a grinding process had resulted in much higher grinding rate and much higher grinding limit of specific surface than those of grinding without pot opening throughout the grinding process. A similar grinding aid effect appeared when the mill pot was simply opened without taking out a sample and kept open for a few hours repeatedly during the grinding process.

These phenomena seemed to be explained without major confictions under an assumption that powder ground in a pot sorbed water from the atmosphere when the pot was opened and the sorbed water worked as a grinding aid for a further grinding process. Some other experimental results, such as a weight increase of ground powder by exposure to the room atmosphere, also supported this assumption.

著者摘録

小型転動ポット・ミルを使用して一連の実験を行ない、石灰石粉末の微粉碎においてサンプリングの際に砕料が収着する水分の粉碎助剤効果を調べた。

粉碎の途中でポットの蓋をあけてサンプリングを行なう操作を反復する“反復サンプリング粉碎”では、粉碎の途中では一切ポットの蓋をあけないで最後まで粉碎を行なう“完全密閉粉碎”よりも粉碎速度が早くなり、粉碎限界比表面積も大きくなった。粉碎の途中でポットの蓋をあげ、サンプリング操作は行わずにポットを数時間にわたって開放放置する操作を反復する“反復ポット開放放置粉碎”でも、“反復サンプリング粉碎”と同じような粉碎促進効果が現われた。ポット内で粉碎された砕料はポットが開放されたときに空気中の水分を収着し、この収着水分が以後の粉碎工程の粉碎助剤になると仮定すると、これらの現象を大きな矛盾無しに説明することができる。その他の実験結果、例えば粉碎後の砕料を室内空気にさらして放置した際に起きる重量増加なども、この仮説を支持しているように思われる。

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

1. 緒言

前報で報告したように、小型転動ポットミルによる石灰石粉末の長時間密閉粉碎においては、砕料の初期含水

率が粉碎の進行に対して顕著な影響を及ぼす。一方、途中でサイプリングを行ないながら粉碎を続ける“反復サンプリング粉碎”と、途中でポットの蓋を開く事なく最後までポットを密閉したままに粉碎する“完全密閉粉碎”との間にも粉碎の進行に相違が現われる¹⁾。前報では砕料に対して最初に水を添加する“完全密閉粉碎”実験によって水の助剤効果を立証したが、“反復サンプリング粉碎”と“完全密閉粉碎”との相違については予備実験で偶然に得られたデータを示したに過ぎなかった。著者らはその後この現象、すなわち粉碎の途中でポットの蓋をあけてサンプリングを行なうと粉碎の進行が早くなり、粉碎限界比表面積も大きくなるという現象の発現機構を解明するために、いくつかの条件下で系統的に“反復サンプリング粉碎”実験を行なってみた。

2. 実験の方法と条件

比表面積の測定法は前報と全く同様で、鶴島津製作所の恒圧空気透過式比表面積計 SS-100 を使用し、分子流の補正は無視して単純に Kozeny-Carman の式で比表面積を計算した。測定は粉体充填層作成の段階から独立に3回行ない、算術平均値を採用した。

粉碎には前報と同じく、磁製ポット（外径230mm、内容積6ℓ）と直径約30mmの磁製ボール、インバータで回転速度を制御した2個掛け転動装置を使用した。ポットとボールは実験終了後に毎回水洗いし、120°Cに設定した電気乾燥器で24時間乾燥してから再使用した。大部分の実験はボール充填率 $\psi_b=40\%$ 、砕料充填率 $\psi_p=50\%$ 、ミル回転速度 $N=65$ rpm（臨界回転速度 N_c の70%）で行なった。なお、 $\psi_b=40\%$ 、 $\psi_p=50\%$ での原料粉末仕込み量は580gである。

使用した粉碎原料は前報と同様に日東粉化工業株式の石灰石粉末 SS-30 である。ただし、前回の実測比表面積が $0.23\sim 0.24\text{m}^2/\text{g}$ であったのに対し、今回の実測比表面積は $0.31\text{m}^2/\text{g}$ 前後であった。この差は主としてロットの違いによるものと思われる。大部分の実験には袋詰で納品されてきた SS-30 を実験室内に放置したままで使用した。

ポットからのサンプリングは次のようにして行なった。ポットの蓋を開けた際のポット内の砕料は、ポット内壁に付着している砕料、ボールに付着している砕料、ポットやボールに付着していない残りの砕料とに分けて考えることができる。サンプリングにあたっては、先ずこれらをすべてポットから取り出した。大部分の実験では、これらの砕料全体をよく混合してから約20gの試料を採取した。一部の試験では、付着していない砕料、ボール付着砕料、ポット付着砕料をできるだけ別々に取

り出し、それぞれを単独でよく混合してから各20gの試料を採取した。サンプリング後に粉碎を再開する反復サンプリング粉碎の場合には、試料採取後ただちにその比表面積測定を行ない、採取した試料全量をポットに戻してから粉碎を再開した。したがって本報の実験では、サンプリングの反復によるポット内砕料の減少は起きていない。完全密閉粉碎や反復ポット開放放置粉碎などでは、途中でサンプリングを行なって途中経過を計測しながな粉碎を行なうことはできない。例えば密閉粉碎のある時点での比表面積を測定するためにポットをあけてサンプリングを行なったとすると、粉碎を再開してもそれ以降は密閉粉碎のデータにはならない。したがって他の時点での比表面積を測定するためには、改めて原料仕込みの段階から独立の密閉粉碎を行なわなければならない。本報ではこのようにして得られた比表面積の値を粉碎時間に対してプロットしたので、反復サンプリング粉碎以外はすべて単純な途中経過ではなく、一つ一つの点はそれぞれ独立に時刻ゼロから粉碎を行なった実験の結果を示している。

3. 実験結果

3.1 砕料各部分の比表面積の比較

ポット内の砕料の一部はポット内壁に付着し、一部はボールに付着している。ポット開放効果の確認とその発現機構の解明を目的とするこの研究を進めるにあたって、付着した砕料と付着していない砕料とを区別して比表面積を測定することが必要であるかどうかを判断するための予備実験を行なった。もしもこれらの砕料の間に非常に大きな比表面積の違いが存在するようであれば、砕料全体からサンプリングして平均的な比表面積を測定しただけではあまり意味が無くなるからである。一方、この研究では、特に反復サンプリング粉碎実験の場合、「試料を採取して比表面積を測定し、試料全部をポットに戻す」という一連の作業を所定時間内に完了しなければならないという制約があった。そこで、許されるものならば、付着砕料と非付着砕料の区別は割愛したいと考えたのである。

実験結果を Fig. 1 に示す。粉碎条件は、完全密閉粉碎、ボール充填率 $\psi_b=30\%$ 、砕料充填率 $\psi_p=50\%$ である。ここで $\psi_b=30\%$ 、砕料充填率 $\psi_p=50\%$ である。ここで ψ_b がこの研究の標準粉碎条件である40%になっていないのは単なる不注意によるもので、それ以上の意味は無い。またこの実験の際に各砕料フランクシヨンの質量測定を怠ったので、砕料全体の平均非表面積を算出することができなくなってしまった。Fig. 1 によれ

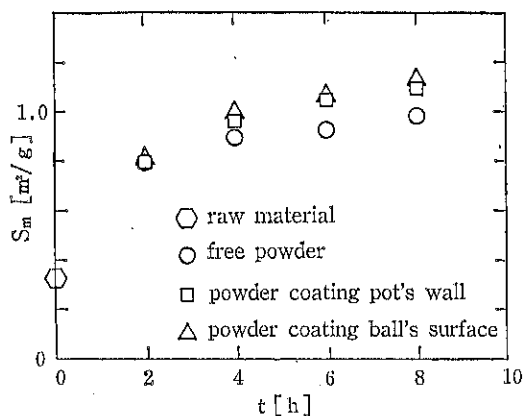


Fig. 1 Comparison of S_m among Free Powder in Pot, Powder coating Pot's Wall, and Powder coating Balls
(grinding without pot-opening, $\psi_b=30\%$, $\psi_p=50\%$)

ば、ポット内壁やボールに付着している砕料の比表面積は付着していない砕料の比表面積よりも大きく、その差は粉碎時間が長くなるにつれて開いていくようである。しかし付着砕料と非付着砕料の比表面積の差は、この研究の関心事である完全密閉粉碎と反復サンプリング粉碎の差を圧倒するほど大きくはなかった。そこでこの研究では、この予備実験以外のすべての実験において、ポット内の砕料全体をよく混合してからサンプリングを行ない、砕料全体の平均的な比表面積を測定するにとどめた。

3.2 完全密閉粉碎と反復サンプリング粉碎の比較

粉碎の途中では一切ポットの蓋をあけない完全密閉粉碎と、途中でポットの蓋をあけて砕料をサンプリングする操作をくりかえす反復サンプリング粉碎との間に顕著な相違があることは前報で既に報告した。しかしながな前報で示した反復サンプリング粉碎のデータは、予備実験の段階で全く偶然に得られたものであった。そのためにサンプリング操作も文字通り適当に行なわれ、サンプリングの反復によってポット内の砕料が次第に減っているなど、データの信頼性はきわめて不十分であった。

Fig. 2 は、その後改めに行なった反復サンプリング粉碎実験の結果（図中の I-A および II-A）と完全密閉粉碎実験の結果とを比較したものである。サンプリング操作の影響に再現性を確保するため、サンプリングに要する作業時間を含めたポットの開放時間を I-A では 2 時間、II-A では 40 分に統一した。II-A の反復サンプリング粉碎は図中の完全密閉粉碎と直接比較することが

でき、サンプリング操作の反復によって粉碎が顕著に促進されていることがわかる。I-A はボール充填率 30%、砕料充填率 40% で行なったので、直接比較出来る同一条件での密閉粉碎のデータは無い。しかし、ボール充填率 30%、砕料充填率 50% での密閉粉碎 (Fig. 1) と、標準条件 (ボール充填率 40%、砕料充填率 50%) での密閉粉碎 (Fig. 2) との間にはさほどの差が無いので、この条件での密閉粉碎もおおよそ同程度と考えられ、粉碎限界比表面積は $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 前後と推定される。したがって I-A の反復サンプリング粉碎も、密閉粉碎に比べて粉碎が促進されていることは間違いない。I-A および次節 3.3 で述べる I-B の粉碎は、ボール充填率も砕料充填率も標準条件より低い値で行なわれた。これは、この実験を実施する段階ではまだ実験担当者が操作に不慣れで、標準粉碎条件下では 2 時間以内にサンプリングから比表面積測定までを完了する自信が持てず、ボールや砕料を減らしたからである。当時としては止むを得なかったことであるが、結果的には不統一で価値の低いデータになってしまった。

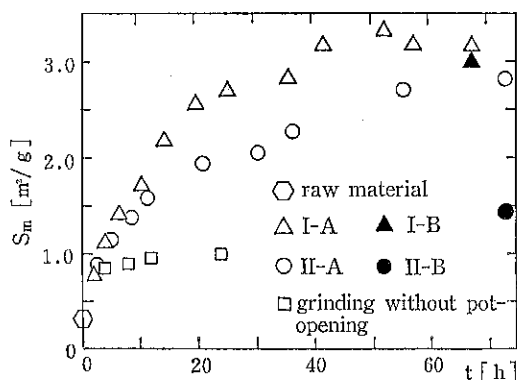


Fig. 2 Pot-Opening Effect with and without Taking out a Sample
I : $\psi_b=30\%$, $\psi_p=40\%$;
II & grinding without pot-opening :
 $\psi_b=40\%$, $\psi_p=50\%$
I-A : Pot-opening duration was 2 hours including sampling time.
I-B : Pot I-B was simply kept open in 2 hours without taking out a sample every time pot I-A was opened.
II-A : Pot-opening duration was 40 minutes including sampling time.
II-B : Pot II-B was simply kept open in 40 minutes without taking out a sample every time pot II-A was opened.

3.3 反復ポット開放放置効果

密閉粉碎実験の場合には、所定の時間だけ粉碎して一度サンプリングを行えばその実験は打ち切りになる。したがってサンプリングやその後の始末を急ぐ必要がない。時間の都合でサンプリング作業を中断し、そのまま翌日まで放置したケースもある。そのような場合にはしばしば、ポット内壁やボールに付着した砕料が前日よりもかき落としやすくなっていた。このような現象の観察から、粉碎の途中でサンプリングを行わなくても、時々ポットを開放して放置しておくだけで、粉碎が促進される可能性が考えられた。

この推測を確かめるための予備実験として、二つのポットAとBとを用意し、ポットAで反復サンプリング粉碎、ポットBで反復ポット開放放置粉碎を同時に並行して行なってみた。その実験結果も Fig. 2 に示す。二つの反復サンプリング粉碎 I-A および II-A それぞれと同時に並行的に行なった反復ポット開放放置粉碎実験が図中の I-B および II-B である。ポットAのサンプリングを行なうたびにポットBの蓋をあけて開放し、I-B では I-A のポット開放時間にあわせて 2 時間、II-B では II-A の開放時間にあわせて 40 分放置してからそのまま蓋をして粉碎を再開した。反復ポット開放放置粉碎を行なったポットBからは途中でサンプリングができないので途中経過がわからず、1 回の実験ではデータがただ 1 点だけ得られる。I-B で得たのは粉碎時間 67.5 時間のデータだけであるが、同一条件で同時に並行して行なわれた反復サンプリング粉碎 I-A とほとんど同じになった。標準粉碎条件（ボール充填率 40%，砕料充填率 50%）、開放放置時間 40 分で行なった II-B で得られた粉碎時間 73 時間での比表面積 $1.42 \text{ m}^2/\text{g}$ は同一粉碎条件で同時に並行して行なわれた II-A の反復サンプリング粉碎の比表面積よりもかなり小さいが、密閉粉碎の限界比表面積と比べればこの値もかなり大きな値である。ポットを開放して放置するだけでも粉碎促進効果があることはこれで確認された。

標準粉碎条件（ボール充填率 40%，砕料充填率 50%）で行なった本格的な反復ポット開放放置実験の結果を Fig. 3 に示す。比較のために記入した密閉粉碎のデータは Fig. 2 に示したデータと同じものである。粉碎の途中でポットを開放して放置する操作を繰り返すと、密閉粉碎よりもはるかに大きな比表面積まで粉碎が進むことがわかる。ここに示したデータだけでは、開放放置操作を行なう粉碎時間間隔や放置時間の影響はよくわからない。しかし開放放置時間 40 分で行なった粉碎（Fig. 2 II-B）では、粉碎時間 73 時間での比表面積は $1.42 \text{ m}^2/\text{g}$

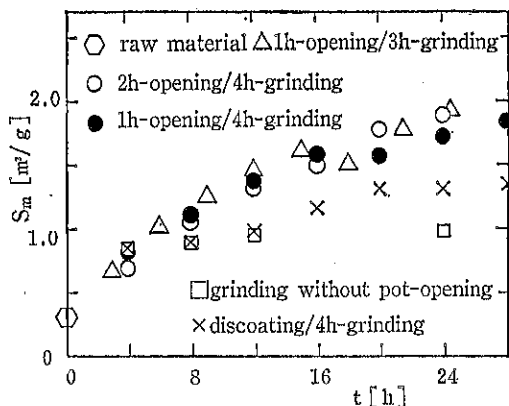


Fig. 3 Effect of Simple Pot-Opening without Taking out a Sample ($\psi_b=40\%$, $\psi_p=50\%$)

“Discoating” is the procedure to scrape off powder roughly and rapidly (within about 10 minutes) with which the inside wall of pot and surfaces of balls are coated.

に過ぎなかった。Fig. 3 に示した反復ポット開放放置粉碎実験のデータはいずれも 16 時間以内にこの値を超えている。ポット開放放置効果が十分に発現するためにはある程度の放置時間が必要なようである。

標準粉碎条件で 4 時間粉碎するごとにポットの蓋をあけ、すぐさますばやくポット内の付着層を崩してほぐし、ただちにポットの蓋をしめて粉碎を再開する実験を行なってみた。この実験の結果も Fig. 3 に示す。この実験でも途中経過観測のためのサンプリングはできないので、ここに示したプロットはそれぞれ独立に始めから行なった実験データを集めたものである。密閉粉碎に比べればこのような操作によっても粉碎は明らかに促進されているが、その効果は 4 時間粉碎して 1 時間開放放置する操作を反復する効果にははるかに及ばないことがわかる。このことから、反復サンプリング粉碎のサンプリングはポットやボールに付着した砕料を崩す操作を伴っているが、付着砕料を崩す操作自体は粉碎促進作用の必要条件や充分条件では無いと推定される。また、ここに示した反復付着層崩し粉碎の実験では 4 時間ごとに短時間（約 10 分）ながらポットの開放が反復されている。その粉碎促進効果が 4 時間粉碎ごとの 1 時間開放放置効果には及ばなかったという実験結果は、開放放置効果発現のためにはある程度の放置時間を必要とするという前述の判断を補強するものである。

3.4 開放放置砕料の重量増加

粉碎によって新しい表面が生成した砕料がポット外の

空気にさらされると、空気中の水分を吸着または吸収するのではないかと考えて、砕料を実験室内に放置した場合の重量変化を観測してみた。実験は、ポットから取り出した密閉粉碎後の砕料約 58g(ポット内の砕料の1/10)をビーカーにとって精秤し、そのまま放置して重量変化を調べた。原料粉体 SS-30についても比較のために同様の測定を行なった。結果を一括して **Table 1** に示す。重量変化は砕料 580g 当たり、すなわち標準粉碎条件での砕料仕込み量当りに換算して表示してある。密閉粉碎後の砕料を実験室内の空気にさらして放置すると、放置時間の経過とともに無視できない程度の重量増加が進行することがわかる。これに対して原料粉体の重量は、この実験では僅かに減少した。実験室内の湿度が年間を通じて一定であれば、長期間保存されて平衡に達した原料粉体の重量変化は起きないはずである。しかしこの実験では、高温多湿の季節を越えて放置貯蔵されてきた原料粉体が、冬期の低湿度の空気にさらされて僅かながら水分を失ったものと考えられる。原料の重量変化は密閉粉碎後の砕料の重量変化よりもかなり小さく、しかも後者が重量増加であるのに対して前者は重量減少である。したがって **Table 1** は、雰囲気と平衡に達していて吸湿能力の無い原料粉体を密閉粉碎すると吸湿性が現われることを示していると解釈される。このような実験は本来グローブボックスを用意して雰囲気制御をした上で行なうべきものであり、そうすれば吸湿性と比表面積の関係などを解析することが可能になるのかもしれない。

3.5 水分の反復添加効果

反復サンプリングや反復開放放置操作の粉碎促進効果がこれらの操作の際に起こる砕料の吸湿によるものであるならば、サンプリングや開放放置を反復するかわりに少量の水を反復添加しても同様の結果が得られるのではないかと考えた。粉碎4時間ごとにポットの蓋をあけて水 1 ml を添加して粉碎を再開することを繰り返した実

験の結果を **Fig. 4** に示す。この場合にもサンプリングによる途中経過の観測はできない。図中のデータは途中経過ではなく、それぞれ独立した別の実験結果である。図中には比較のために、**Fig. 3** に示した粉碎4時間ごとにポットを1時間開放放置する粉碎のデータを再度プロットしてある。1時間放置するよりも水を 1 ml 添加する方が粉碎促進効果は顕著で、標準粉碎条件での反復サンプリング粉碎 (**Fig. 2** の II-A) とほぼ同様の結果となった。

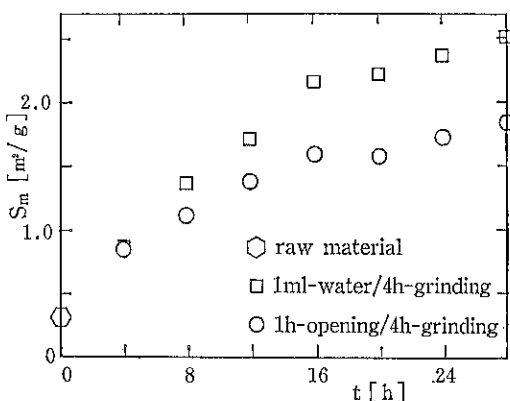


Fig. 4 Comparison of 1 ml Water Addition and 1 hour Simple Pot-Opening in every 4 hours Grinding ($\psi_s=40\%$, $\psi_p=50\%$)

4. 実験結果の総合的検討

ポットミルによる石灰石粉末の微粉碎において途中で何度もポットの蓋をあけてサンプリングを行なう「反復サンプリング粉碎」と、途中ではサンプリングを一切行わずに最後までポットを密閉したままで粉碎する「完全密閉粉碎」とを比較すると、反復サンプリング粉碎の方が粉碎の進行が速く、粉碎限界比表面積も大きい。著者らは前報で、予備実験中に偶然に発見したこの現象を

Table 1 Powder Weight Increase in g/580g-powder by Exposure to Room Air

Powder	Time of Exposure			Air Temperature & Air Humidity	
	1 hr	2 hr	3 hr		
Raw Material	-0.088	-0.094	-0.096	17.0°C	22.5%
Powder after 4 hr Grinding	+0.148	+0.210	+0.253	16.0°C	39.2%
Powder after 15 hr Grinding	+0.324	+0.466	+0.548	12.5°C	22.3%

仮に「ポット開放効果」と名付けて報告したが、サンプリングの方法などを統一して注意深く行なった今回の実験でもこの現象が確認された (Fig. 2). 粉碎の途中でサンプリングを行なわなくても、粉碎を中断してポットの蓋をあけて放置する操作を反復するだけで、反復サンプリング粉碎とほぼ同様に粉碎が促進され、粉碎限界比表面積も大きくなる (Figs. 2, 3). この実験結果は、サンプリングのためにポットやボールに付着した砕料を崩す操作などは反復サンプリング操作の粉碎促進効果が発現するための必要条件でないことを示唆している。ただし、反復ポット開放放置粉碎では、特にポット内の砕料が多い場合には、開放放置時間が短いと粉碎促進効果は小さい (Fig. 2 の II-B). これに対し、粉碎を中断してポットの蓋をあけ、ポット内で付着・固結している砕料を素早く崩して粉碎を再開する操作の反復にはさほど大きな粉碎促進効果が認められなかった (Fig. 3).

以上のような実験結果は、「粉碎の途中で室内空気にさらされた砕料は水分を吸着または吸収、すなわち収着する。そしてこの水が以後の粉碎において助剤効果を示す」という仮説で、少なくとも重大な矛盾無しに説明できる。また、粉碎中にポットやボールに付着した砕料をそのまま室内空気にさらしておくと、時間が経過するにつれて崩しやすくなり、部分的には自然に崩壊していく現象も観察された。このような現象も、粉碎によって生成した新生表面に空気中の水分が吸着して粒子表面の付着力が減少すると考えると説明がつく。

粉碎した砕料を室内空気にさらして放置すると重量が増加する (Table 1). この重量増加が水の収着によるものとすると、ポット内の砕料 580g 当たり 0.3~0.5g の水が収着されたことになる。砕料がもっとよく空気と接触すれば、これ以上の水を収着することも考えられる。サンプリングやポット開放放置にかえて 4 時間ごとに砕料に水 1 ml を添加する操作を反復することによっても、反復サンプリング粉碎とほぼ同様な粉碎促進効果が達成された (Fig. 4). 粉碎途中でサンプリングのたびに砕料が室内空気と十分に接触して 1 ml 程度の水を収着するとすれば、反復サンプリング粉碎の効果を説明できる。またこの実験が行なわれた季節の代表的な室内気温 17°C、湿度 22.5% の条件で 1 ml の水を含む空気の体積を計算すると、300 ℓ 強になる。砕料が 1 ml の水を収着するためには少なくともこれだけの空気と接触しなければならないから、反復開放放置粉碎で十分な粉碎促進効果を得るためには長時間放置が当然必要になる。サンプリングの際などにポットやボールに付着した砕料を崩す操作は、砕料と空気の接触効率を高めて砕料の水収着を速め、結果的にはそれ以後の粉碎を促進すると考

えられる。

5. 結 論

小型の転動ポットミルを用いて石灰石粉末の微粉碎実験を行ない、次のような結果を得た。

- (1) 途中でサンプリングを行なわないで最後まで粉碎する完全密閉粉碎に比べると、粉碎の途中でポットの蓋をあけてサンプリングを行なう操作を繰り返す反復サンプリング粉碎は粉碎の進行が速く、粉碎限界比表面積も大きい。
- (2) サンプリングは行なわなくても粉碎の途中でポットの蓋をあけて放置しておく操作を繰り返す反復ポット開放放置粉碎によって、反復サンプリング粉碎と同様な粉碎促進効果が得られる。
- (3) 粉碎の途中で少量の水を添加する操作を繰り返すと、反復サンプリング粉碎と同様な粉碎促進効果が得られる。
- (4) 粉碎した砕料を実験室内の空気にさらして放置すると、ポットやボールに付着した砕料が崩しやすくなる。
- (5) 粉碎した砕料を実験室内の空気にさらして放置すると、砕料の重量が増加する。

これら一連の実験事実は、「ポット内に密閉された状態で粉碎された砕料が室内の空気にさらされると空気中の水分を収着する。砕料に収着された水分は以後の粉碎に助剤として作用する」という仮説によって矛盾無く説明することができる。

実験結果(1)と(2)が砕料の水分収着によるというのは有力な仮説ではあるがまだ推測である。本報ではこの仮説の状況証拠を示したに過ぎず、仮説を積極的に証明する実験事実はまだ得られていない。ただし、実験結果(1)と(2)それ自体は注意深く行なわれた実験によって確認された事実である。今後は微粉碎に関する基礎的な実験を進める際に、このような現象についても十分な注意を払うべきではなかろうか。

記 号

N : ミル回転速度	[rpm]
N_c : ミル臨界回転速度	[rpm]
S_m : 空気透過法のよる比表面積	[m ² /g]
t : 粉碎時間	[h]
ψ_b : ボール充填率	[%]
ψ_p : 砕料充填率	[%]

引 用 文 献

- 1) 菅沼, 中村, 浜田: 粉碎, No. 32, p. 12-18 (1988)

分離した複数球形粒子のビデオ計測による粒度分布測定

Measurements of Size Distribution of Separate Spherical Particles by Video System

篠原 邦夫* 石原 透**
Kunio Shinohara Touru Isihara

1. 緒 言

種々ある粒度分布測定法の中で、計測用ビデオ装置による投影粒子像の画像解析法は、多数個粒子の迅速測定が可能であり、近年、高価な市販品が出回ってきている。その画像処理上の問題点は少なくないが、簡便さ故にか、あまり精度的な検討がされずに利用されているのが現状である。しかしながら、粒子径および粒度分布の測定値は、本来、物理現象の記述に使えてこそ実用的価値があり、その意味で、画像処理のアルゴリズムを含めて、粉体系のユーザー自身が検討すべき点は多々ある。

これまで著者らは、画像分割による単一の楕円形粒子の計算誤差¹⁾およびビデオ計測による単一球の測定誤差²⁾について検討してきた。ここでは、それらに基づき、載物台やプレパラート上に多数個の球形粒子を分離、分散して、粒度分布を測定する際の種々の問題点およびそれらの簡便な解決法を検討したので報告する。

2. 粒度分布測定の原理

粒度分布測定の手順は、Fig. 1 に示す通りである。まず、取り込んだ粒子像の画像データと背景データから、背景輝度のむら補正を行ない、各粒子の仮輪郭を抽出してから、粒子像境界点の検出を行なう。次に、それらの境界点を連結して粒子輪郭とした後、誤差補正を行ない、各粒子径を計算して、粒度分布を得る。

2.1 粒子像のデータ表示

計測用ビデオカメラの撮像管に投影された粒子像は、Fig. 2 に示すように、図の左上端を原点とし、走査線に対応して水平方向右に x 座標、下方に測定線として y 座標をとり、その交点での輝度値 I を測定線に沿って

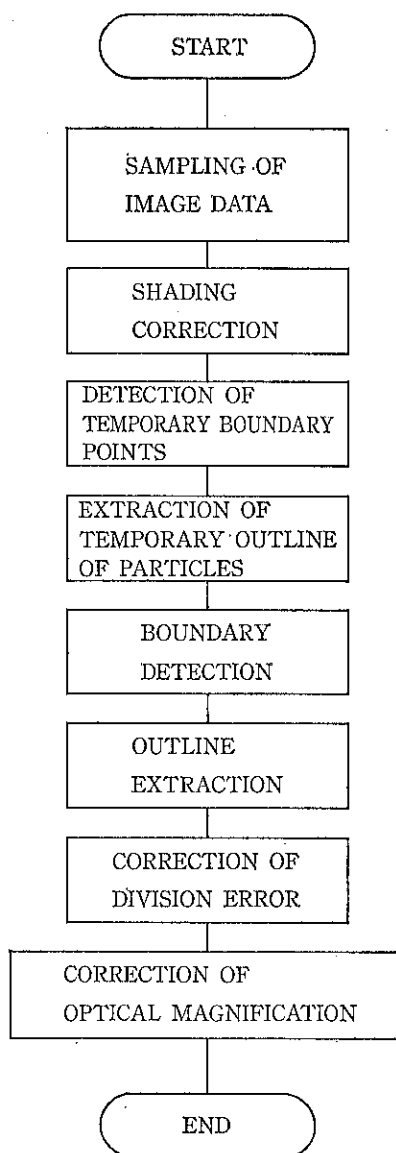


Fig. 1 Measuring procedure of particle size distribution by image analysis.

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

** 三菱樹脂株式会社

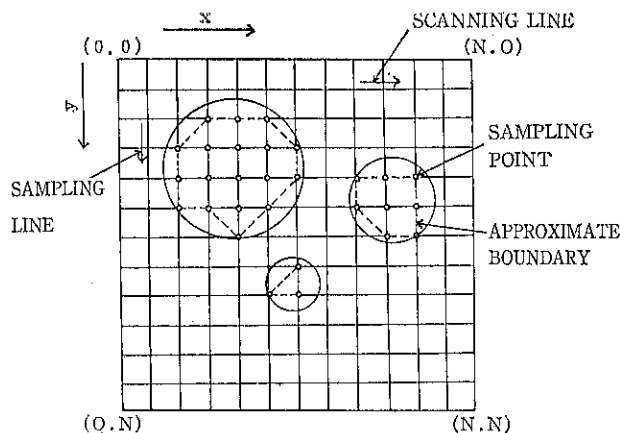


Fig. 2 Representation of particle images.

取り込む。その結果、一般に Fig. 3 のような輝度曲線が得られる。

2.2 シェーディング補正

Fig. 3 で画面背景部の輝度曲線（上部）が平でないのは、背景に斑があることを示しており、そのために次式により補正を行なう。

$$C(x, y) = I_s / I(x, y) \quad (1)$$

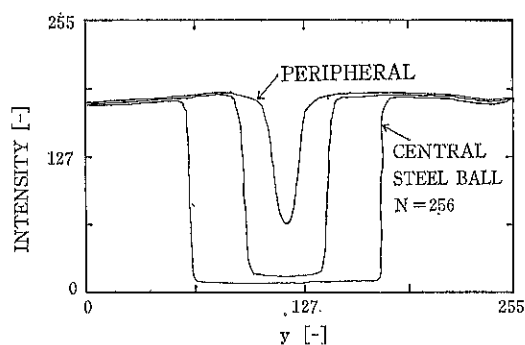
これは、ある点での基準背景と粒子画像との輝度差が、基準点の輝度 I_s とその点での輝度 $I(x, y)$ の比に比例するとしたものであり、各点での背景と粒子像の輝度差 $\Delta I(x, y)$ に C を掛ければ良い。（補正後は、ほぼ階段状になる。）詳細は、前報²⁾に譲る。

2.3 境界点検出

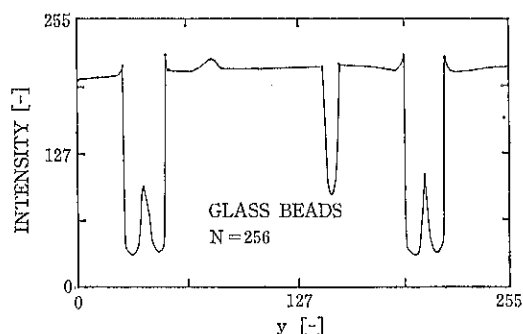
粒子像近傍での輝度曲線は、Fig. 3 (a) に示すように、同一粒子でも測定する x 座標により異なり、端部ほど輝度差が小さくなる。また、(b) に示すように小粒子ほど輝度差が小さく、更に透光性の粒子は中央部に輝度のピークを示す。そこで、粒子像の境界点の検出法として、次の三種類を考えてみる。

まず、a) 定輝度法として、任意の輝度レベル（幅）を設定し、各粒子内の x 座標で、そのレベルを満足する y 座標を境界点として二点ずつ検出する。この方法では、Fig. 3 のように、輝度曲線は、一般に傾斜しており、粒子内部の x 座標により y 方向での輝度の傾斜角度が異なるため、また粒子径により各粒子内の最低輝度値が異なるため、設定輝度レベルにより粒子径が大きく左右される。最悪の場合には、小粒子が検出されないこともあり得るので、大小粒子の混在する粒度分布測定には不向きである。

そこで、次に、各粒子についてその最低と最高の輝度



(a)



(b)

Fig. 3 Variation of intensity along y-axis for (a) a steel ball and (b) glass beads.

値を検出し、その一定の相対レベルの輝度に対応する境界点をそれぞれ検出する b) 相対輝度法を考える。その代表的なものとして、相対輝度レベルを中間に設定する

中間輝度法があるが、これは、上下左右対称な粒子にはよいけれど、一般性に乏しい恨みがある。

そこで、最後にc) 微係数法を考える。これは、各粒子について、各測定線に沿って輝度曲線の傾きを順次追っていき、最大および最小の微係数を示す座標を境界点として検出する方法である。しかし、前述のごとく x 方向にも輝度変化があるために、粒子の左右端では、極端な場合、粒子が無くても境界点として検出してしまい、球でも楕円体のように映る恐れがある。そこで、各粒子について、その全測定線中で最小と最大の微係数値を与える画素の平均輝度レベルに対応して、それに最も近い輝度値を持つ画素の座標を境界点とする。これは、球の場合には、できるだけ球の中心に近い所を通る輝度曲線の変曲点に相当する。本研究では、この最後の微係数法を採用している。しかし、これらb), c) 二種の境界点検出法を適用するためには、それ以前に各粒子の判別が必要になる。

これら三種の検出法の比較を、Fig. 4 に示す。

2.4 輪郭抽出

実際、一画面に多数個の粒子が存在する場合、前述の

ようにして得られた境界点が、それぞれどの粒子に属するかを判断しなければ、各粒子の輪郭が得られない。そこで Fig. 5 のような簡便な境界点の連結法を考える。

境界点は各粒子について各測定線上で y 方向にそれぞれ上下一組ずつ検出されるから、その二点を結んだ線分と一本前の測定線上の線分を上方から順に比較して、 x 方向のつながりを調べる。即ち、測定線 x 上の特定線分の長さ dy_x と測定線 $x-1$ 上の対応線分 dy_{x-1} の x 方向での重なり部分の長さ dy_p の割合 R が、設定値 P_s を越えたとき、同一粒子に属する線分として、上、下それぞれ隣合う境界点を結ぶ。

$$P_s \leq R (= dy_p / dy_x, dy_p / dy_{x-1}) \quad (2)$$

ただし、基準とする線分は、どちらか短い方とする。もし、(2)式を満足しない時はその dy_x の線分は新しい粒子の始まりとする。

ガラスビーズのように中央部に高輝度部分がある場合は、同一線分 dy_{x-1} に対応して二本の線分 $dy_{x,i}$ があるため、これらを一本にしてから境界点を結ぶ。

前節のようにして境界点を検出するためには、各粒子についての最大、最小微係数の値とその輝度レベルが、予め得られていなければならない。そのため、先に輪郭

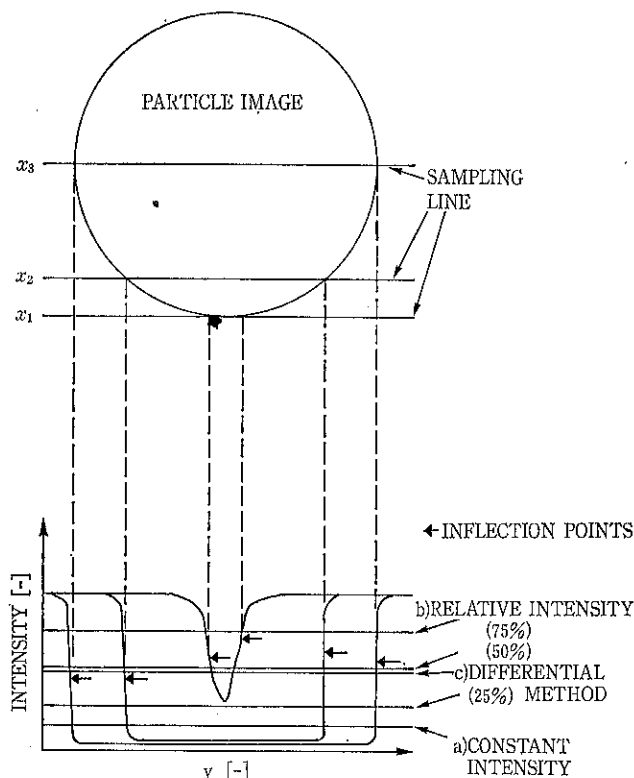


Fig. 4 Methods for detecting boundary points of particle image by some intensity levels.

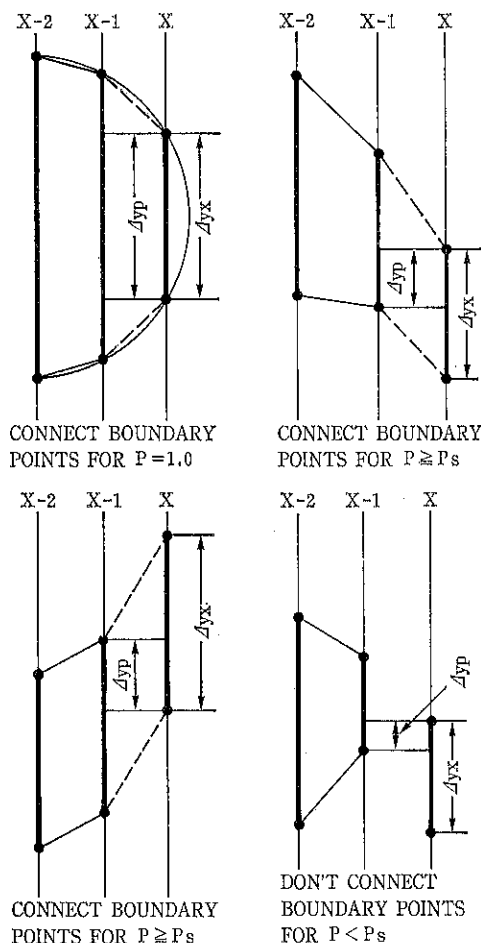


Fig. 5 Methods for connecting boundary points to extract particle profiles.

抽出を行ない、仮の境界点を決めておく。それは、測定線に沿って、各輝度値が設定レベルより低くなってから、輝度曲線の傾斜が設定値を越えた点を仮境界点とし、前述のようにして輪郭抽出を行なう。その際、この二つの設定値を操作することにより微小なゴミも除去できる。その後、前節の微係数法により真の境界点を検出し、輪郭を再び抽出する。

2.5 光学系の倍率補正

多数個の粒子径の異なる粒子を撮影すると、レンズからの距離がそれぞれ異なるため、全ての粒子にピントを合わせることはできない。そのため、ぼけた像からできるだけ誤差の少ない粒子径を求める必要がある。

1) マクロ撮影系では、Fig. 6 (a) のように、載物台にピントを合わせると、撮影面と受像面の距離 L が分かるので、以下のようにして真径を算出できる。真径

D_t の粒子は視角により D_s として視野にはいる。そこで、三角形の相似により、

$$\frac{\Delta S}{D_t/2} = \frac{D_t/2}{a - D_t/2} \quad (3)$$

$$\frac{D_s}{D_f} = \frac{a - S}{a} \quad (4)$$

$$(D_s/2)^2 = \Delta S(a - S) \quad (5)$$

また、

$$S = D_t/2 + \Delta S \quad (6)$$

よって、(3), (4), (6)を(5)式に代入し、 D_t について整理すると

$$D_t = \frac{D_f^2}{2a} \{ \sqrt{(D_f^2 + 4a^2)} - D_f \} \quad (7)$$

ここで、物体距離 a と焦点距離 f の間には次式の関係があり、 f の値は既知だから、 L を測定することにより a が得られる²⁾、

$$a = \{ L + \sqrt{L^2 - 4fL} \} / 2 \quad (8)$$

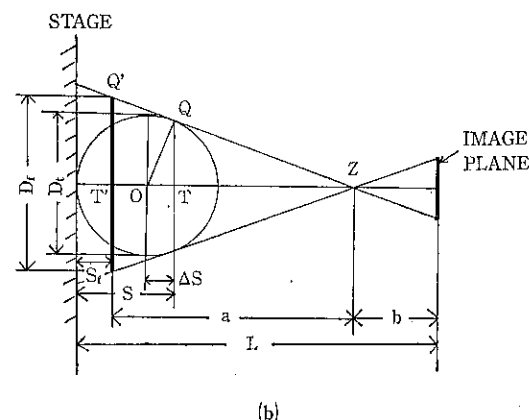
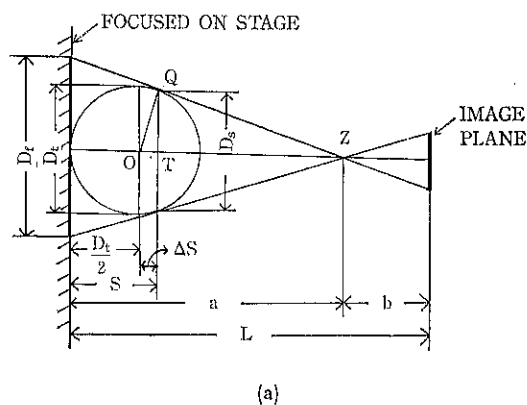


Fig. 6 Correction of focus error in (a) macro and (b) micro systems.

2) ミクロ撮影系では、特定の粒子にピントを合わせると、Fig. 6 (a)で $S=0$ 、 $D_s=D_f$ とした場合に対応し、三角形の相似から、同様に、

$$\frac{\Delta S}{D_f/2} = \frac{D_f/2}{a} \quad (9)$$

$$\frac{D_t}{D_f} = \frac{a + \Delta S}{\sqrt{(D_f^2/4 + a^2)}} \quad (10)$$

よって、

$$\frac{D_t}{D_f} = \frac{\sqrt{(D_f^2/4 + a^2)}}{a} \quad (11)$$

そのピントの高さ S_f は、(6)式で $S=S_f$ として与えられるから、それに(9)、(11)式を代入して整理すると

$$S_f = \{D_t + \sqrt{(a^2 + D_t^2)} - a\}/2 \quad (12)$$

従って、 D_f を測定することにより、(11)式から D_t を介して(12)式により S_f が求まる。

ピントの外れた粒子の場合は、Fig. 6 (b)において、三角形の相似条件から、

$$\frac{\Delta S}{D_t/2} = \frac{D_t/2}{a + S_f - D_t/2} \quad (13)$$

$$\frac{D_s/2}{\Delta S} = \frac{a + S_f - S}{D_s/2} \quad (14)$$

$$\frac{D_f}{D_s} = \frac{a}{a + S_f - S} \quad (15)$$

故に、(6)、(13)、(14)、(15)式から

$$D_t = \frac{D_f(a + S_f)\{\sqrt{(D_f^2 + 4a^2)} - D_f\}}{2a^2} \quad (16)$$

2.6 粒子径算出

有限の境界点からなる粒子輪郭をもとに、その測定線間にできる台形部分の面積の和から、次式により投影面積円相当径を算出する。

$$D_a = \{2 \sum_{n=2}^{n_p} (y_{l,n} - y_{s,n} + y_{l,n-1} - y_{s,n-1}) / \pi\}^{1/2} \quad (17)$$

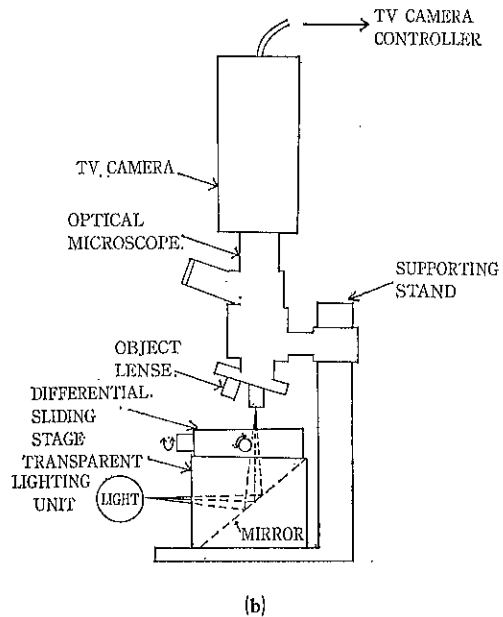
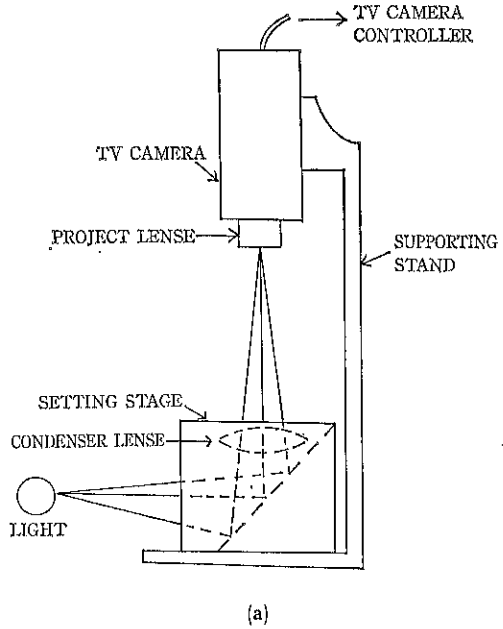
このようにして得られた測定粒子径は、粒子内の測定線数 n_p に応じて、ある範囲内でばらつき、計算により、真径の推定範囲が得られる²⁾。実際、この推定径はピント面での粒子径 D_f に相当するから、真径 D_t は(16)式の補正により求まる。

3. 実験装置と方法

使用した実験装置の概略を、Fig. 7 に示す。これは、マクロ撮影用の載物台(a)かミクロ撮影用の顕微鏡(b)に計測用テレビカメラを設置し、カメラコントローラーを通して各画素の輝度は A/D 変換された後、マイクロコンピュータで記録され、処理される。

ビジコンカメラの走査線数は、256、512、1024本の三種で、輝度レベルは256段階である。マクロ撮影レンズはニッコール $f=55\text{mm}$ で、最短撮像距離は0.24m

である。ミクロ撮影用の対物レンズはニコンの BD プランアクロマートで、 $f=21.2\text{mm}$ (倍率 $M=10$)、 $f=11.6\text{mm}$ ($M=20$)、 $f=5.3\text{mm}$ ($M=40$) である。従って、物体距離 a は、それぞれ 23.3、12.2、5.4mm となる。



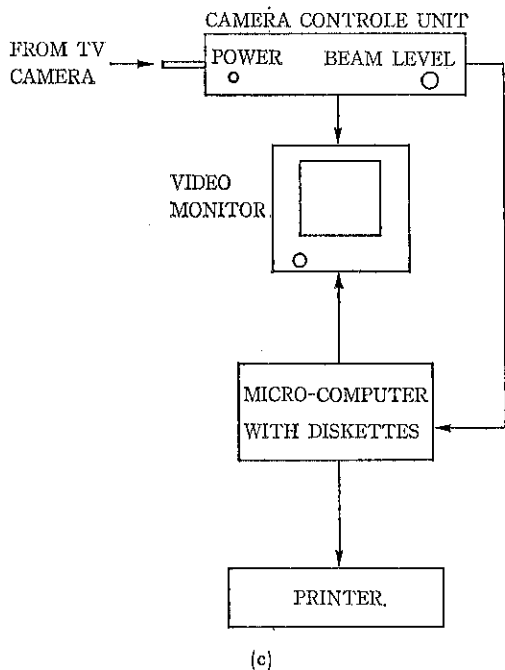


Fig. 7 Measuring apparatuses in a video system. (a) macro lighting unit, (b) optical microscope and (c) a micro computer.

4. 測定結果と考察

4.1 ピント合わせの影響

特に、ミクロ撮影系では、画面左上の小粒子へのピント合わせが重要なので、その再現性を見るために、同一画面でピントを三度調節して三枚撮像した。粒子は、後述のように、比較的粒度範囲の狭いガラスビーズ GB85 K を7個使用し、倍率10倍、走査線数256本で測定した。

その結果、平均径は、それぞれ、91.88, 92.15, 91.95 μm で、誤差は約0.3%であり、ピント合わせによる再

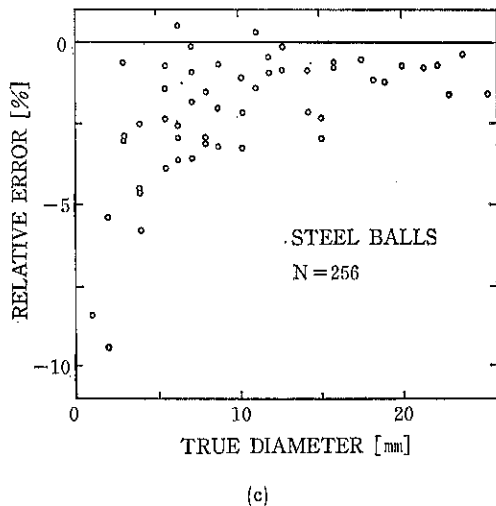
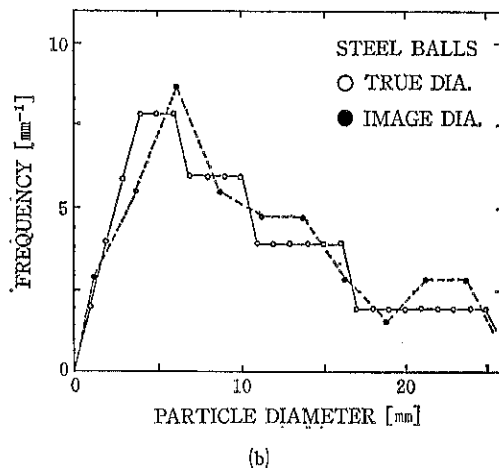
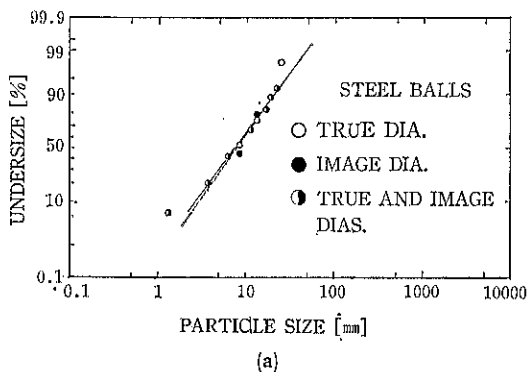


Fig. 8 Measured results of particle size distribution of steel balls. (a) cumulative undersize by log-normal probability plots, (b) frequency distribution on number basis, (c) relative error of image diameter.

現性は十分あると考えた。

4.2 スチールボールのマクロ撮影

直径既知のボールベアリングを用い、対数正規分布になるように、それぞれの粒子径範囲内の粒子の個数を揃えて、総数51個について、9画面に分けて撮影した。走査線数は256本である。その結果を、Fig. 8に示す。対数正規確率紙(a)ではかなりよく一致しているが、個数頻度曲線(b)では大粒子側に多少ずれているように見える。真径に対して、次式による相対誤差 E_r をとったのが(c)であり、画像の有限分割による誤差の傾向がよく示

されている。

$$E_r = (D_{a,t} - D_t) \times 100 / D_t \quad (18)$$

ただし、 $D_{a,t}$ は光学補正後の面積径である。

4.3 ガラスビーズのマイクロ撮影

前述のガラスビーズ GB85K (平均粒径 $91.5\mu\text{m}$) について、著者ら手持ちの光学顕微鏡用小型ディジマチックヘッドを用い、25個の粒子の粒子径を測定し、画像解析による粒子径と比較したのが、Fig. 9 である。これは走査線数 256 本、倍率10倍で行なった結果であるが、画像解析による粒子径は、小さくでている。

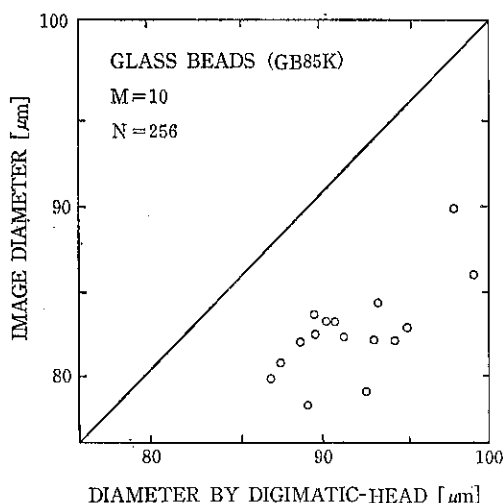
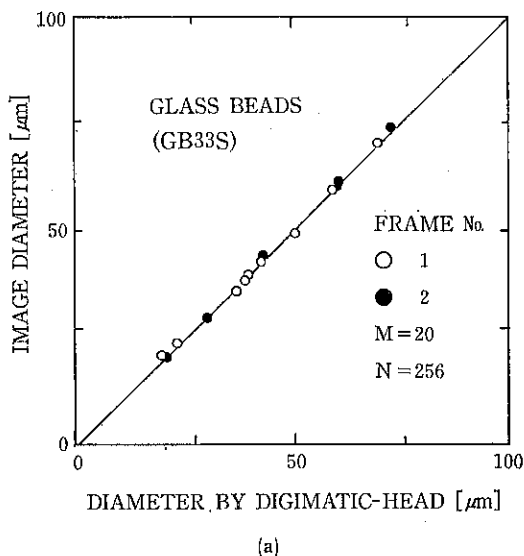
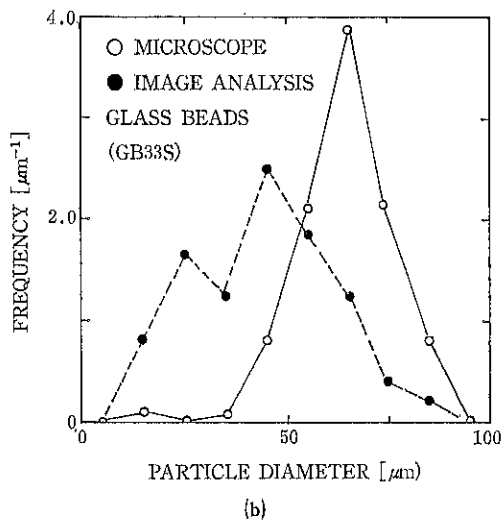


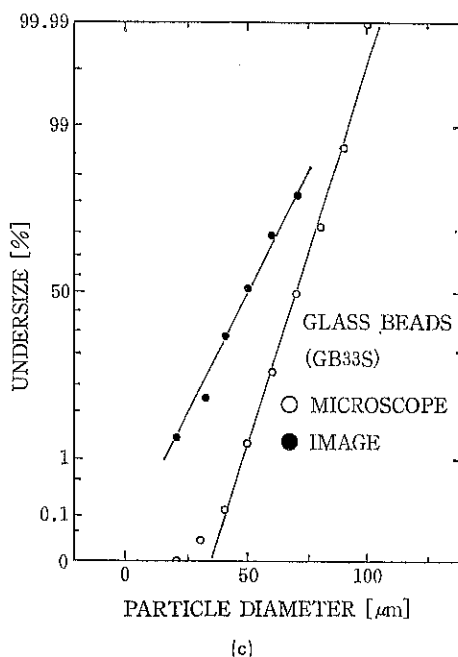
Fig. 9 Comparison of image diameters of glass beads GB85K with measured diameters by means of a digimatic head.



(a)



(b)



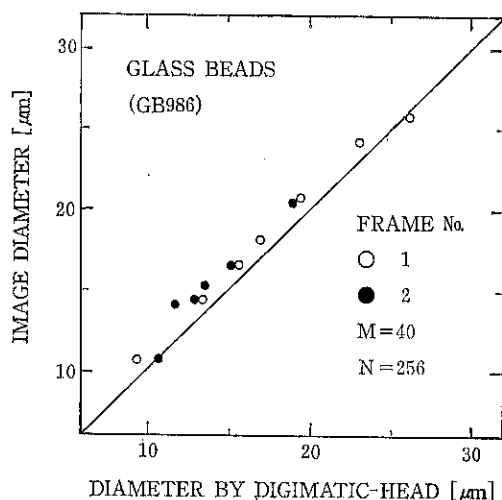
(c)

Fig. 10 Comparison of image diameters of glass beads GB33S with
(a) measured diameters by means of a digimatic head.
(b) measured diameters by ordinary reading with a microscope for frequency distribution.
(c) measured diameters by normal probability plots on weight basis for cumulative undersize.

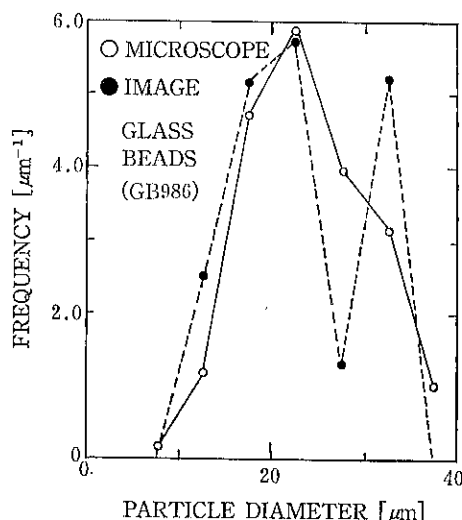
次に、やや小さ目のガラスビーズ GB33S (日本粉体工業技術協会頒布の基準粉体で、一般の光学顕微鏡法による平均粒径は約 $65\mu\text{m}$ で、正規分布をなす) の 48 個

について倍率20倍で測定した結果が、Fig. 10 である。(a)は、ディジマチックによる結果とほぼ一致しているが、(b)の個数頻度分布や(c)の重量基準通過分布では、画像解析による粒子径は一般の光学顕微鏡法による粒子径より多少小さくなっている事がわかる。

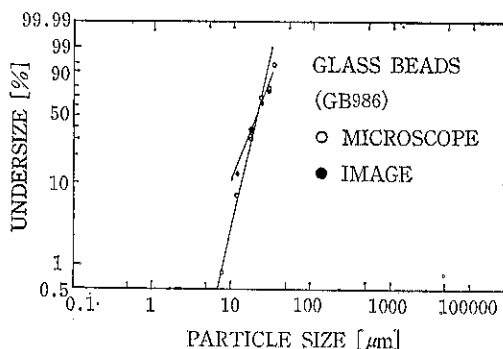
さらに、細かいGB986 (一般の光学顕微鏡法による平均粒径は約 $21\mu\text{m}$ で、ロジンラムラー分布に従う先の協会頒布の基準粉体)では、総数38個について倍率40倍で測定し、ディジマチックによる測定結果の比較を、Fig. 11 に示す。この場合は、(a)のように画像解析径はディジマチック径より少し大きくなる。しかし、重量基準の頻度分布は(b)のように一般の光学顕微鏡法による測定粒子径から大きくずれてはいない。(c)では、Fig. 10 (c) と同様、画像解析径はやや分布幅が広がっている。



(a)



(b)



(c)

Fig. 11 Comparison of image diameters of glass beads GB986 with.

- (a) measured diameters by means of a digimatic head.
- (b) measured diameters by ordinary reading with a microscope for frequency distribution.
- (c) measured diameters by Rosin-Rammlar plots on weight basis for cumulative undersize.

一般に、大粒子で低倍率の場合ほど、粒子の輪郭は明確で、一般の光学顕微鏡法では、最外輪郭に近いところにカーソルを合わせ易いが、画像解析による境界点は通常それより内側にあるから、画像解析径は、有限分割や光学補正 (同様の傾向を示す) をした上でも、小さ目に出る可能性はある。一方、小粒子で倍率が高いときには、ピントボケにより、ディジマチックでは、内側のかんりの低輝度部分に合わせたため粒子径は小さくなりやすく、また画像解析では、検出輝度レベルが高くなり輪郭線も太めになるため、粒子径が大きめに出る可能性がある。いずれにせよ、これらの測定結果は、著者らの画像解析とディジマチックおよび基準粉体に添付の光学顕微鏡法による資料に基づく粒子径であり、測定方法も測定者も異なっている。そのため真径が別の方法で与えられない限り、これ以上の詳細な比較検討は困難である。

4.4 ビーム調整の影響

用いたテレビカメラは、感度をカメラコントロールユニットのビームレベルにより最大に調整することになっている。しかし、ガラスビーズの場合には、ピントの位置によっては、中心部の輝度が背景のそれより高くなり感度オーバーになる。そのため各画面毎にビームレベルを変えなければならない。その結果、Fig. 12 (スチールボールによるマクロ撮影) に示すように、ビームレベ

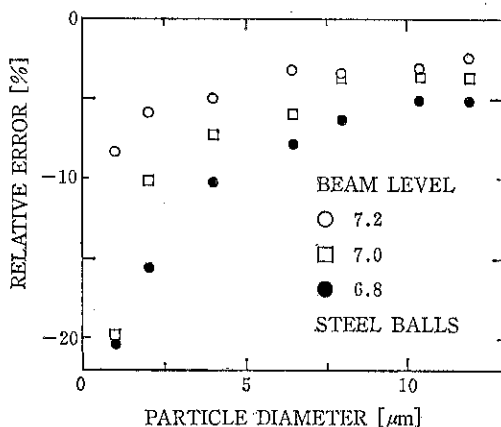


Fig. 12 Variation of relative errors of image size of steel balls with beam levels in a macro system.

ルにより粒子径の相対誤差値が異なるため、特に、ガラスビーズの粒子径に誤差を生じる可能性がある。

4.5 その他

プレパラート上では、特に小粒子ほど、完全に分離して分散することは難しく、容易に粒子同士が接触したり、大粒子の下に小粒子が入り込んだりして、瓢箪型になった粒子塊の径を算出することは困難である。さらに、微係数法では、輝度曲線の傾斜部分の画素数が少ない時や一般に左右対称でない粒子の時は、最大傾斜値を与える輝度レベルが異なり粒子径に誤差を生じる可能性がある。これらの点の検討が、画像解析による粒度分布測定の際の当面の課題である。

5. 結 言

計測用ビデオ装置により、多数個の分離した球形粒子群の粒度分布測定を行ない、種々の問題点を検討した。その結果、以下の事がわかった。

シェーディング補正後の輝度データから、簡単な輪郭抽出を行なって仮輪郭を決めた後、各粒子内の最大と最小の微係数に対応する平均輝度レベルで境界点を検出する。改めて輪郭抽出をした後、台形近似による投影面積円相当径を算出する。これに光学補正と画像分割補正をすることにより、真の粒子径推定範囲が求まる。

特に光学顕微鏡によるマイクロ撮影の場合は、小粒子ほど、倍率を上げると、画像解析による粒子径と十字線で

合わせるディジタティックによる粒子径との比の値が1の前後で増大する傾向があった。

また、ピント合わせやビームレベル調整なども測定粒子径に微妙な影響を与えた。

小粒子ほど分散し難く、接触粒子は画像解析できないため、視野内の大粒子を選んで測定しがちな危険性がある。

使 用 記 号

- a : 物体距離、即ちレンズ面とピント面との距離 [mm]
- b : 撮像距離、即ちレンズと撮像管の距離 [mm]
- $c(x, y)$: (1)式によるシェーディング補正係数 [—]
- D_a : 投影面積円相当径 [mm]
- D_f : ピントを合わせた面の粒子直径 [mm]
- D_s : 粒子上部の視角に入る断面での粒子直径 [mm]
- D_t : 粒子の真の直径 [mm]
- E_r : 画像解析測定による円面積相当径の真径に対する相対誤差百分率で、(18)式で与えられる。[—]
- f : レンズの焦点距離 [mm]
- $I(x, y)$: 任意座標の画素の輝度 [—]
- I_s : 基準点の輝度 [—]
- L : 載物台と撮像(管の)面までの距離 [mm]
- M : 光学顕微鏡の対物レンズの倍率 [—]
- n_p : 粒子内測定線数 [—]
- P : 粒子像線分の重なり度合で、(2)式で定義される [—]
- S : 載物台またはプレパラートから粒子上部の視角に入る断面までの距離 [mm]
- S_f : ミクロ撮影の際のピント面とプレパラートの距離 [mm]
- ΔS : 粒子上部の視角に入る断面と真の粒子半径高さとの間隔 [mm]
- x, y : 画素の直角座標 [mm]

引 用 文 献

- 1) 篠原邦夫, 鈴木啓之, 「楕円形粒子の画像分割による粒子径計算誤差」, 粉砕, 32号, 25-32 (1988)
- 2) 鈴木啓之, 篠原邦夫, 「計測用ビデオ装置による粒子径の測定誤差」, 粉体工学会誌, 24巻, 4号, 225-232 (1987)

粉体間固相反応モデルにおける接触“点”の有効厚み

Effective Thickness of a Contact “Point” in the Solid
Reaction Model of Particulate Matters

郝 玉軍* 田中 達夫* 清水 晃**
Yu-Jun Hao Tatsuo Tanaka Akira Shimizu

Abstract

“Contacting points model” for particulates solid reaction system has been proposed by the authors that the diffusion through reacted layers controls the overall rate of reaction. This paper deals, first, with rate analysis, on basis of the same model, for the cases where the chemical reaction or the diffusional resistance through the contact points control the overall mass transfer.

Secondly, for predicting the conversion in the lapse of time, it is needed to quantify the effective “size” of a contacting point. Thus, the numerical order of non-dimensional effective length is investigated in this paper by use of experimental data of the reaction rate or the concentration profile measured within solid for various reaction systems. This makes the quantitative evaluation of the conversion possible vs. the real time for systems whose diffusivities are known.

著者摘録

粉体間固相反応において、著者らはすでに生成層内の拡散が律速する場合の接触点反応モデルを提出したが、ここではそれ以外の反応律速や接触点の抵抗が大きい場合での速度解析について検討する。また与えられた操作条件における粉体間固相反応の反応率の経時変化を予測するには、接触点の有効厚みを知ることが必要となるので、本報では、最も多く見られる拡散律速の場合での接触“点”の有効厚みを、いくつかの反応系に対して反応速度や濃度分布などの測定値により、そのオーダーを算出した。これによって拡散係数既知の反応系に対して定量的な反応率の予測を可能にした。

1. 緒 言

著者ら^{1),2)}は粉体間固相反応の速度解析に正確な接触点の評価³⁾を導入し、拡散の速度式などを擬定常状態下で解くことにより、拡散律速の場合の反応率の時間的変

化などを定量的に計算する接触点反応モデルを提出し、実験結果を用いてそれを実証した。この反応モデルにおける粒子間の接触“点”は幾何学的な点ではありえないので、本報では、実際に粒子径に対してどのぐらいの大きさを持つかについて、いくつかの固相反応に対して、反応速度や濃度勾配を測定することにより検討する。また拡散律速以外の場合での反応速度解析についても述べる。

* 北海道大学工学部合成化学工学科
(〒060 札幌市北区北13条西8)
Tel. (011)716-2111 (内線 6590)

** 北海道大学工学部応用化学科

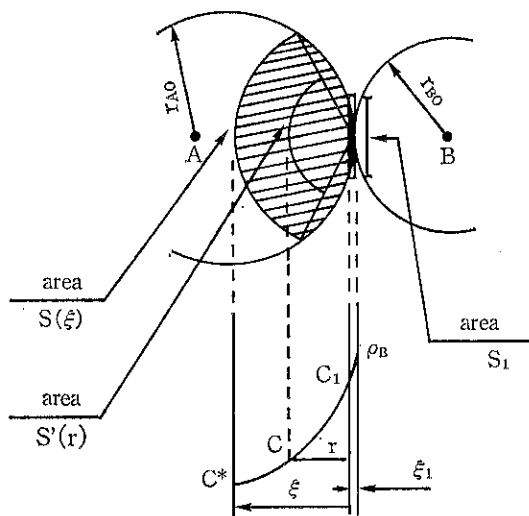


Fig. 1 Concentric spherical product layer and the concentration profile of component B

2. 接触点反応モデル (一方拡散系を例として)

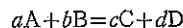
A, B粒子はランダムに充填され、拡散成分Bが接触点を通してA粒子内へ拡散する一方拡散系についてのみ考える。生成層は接触点を中心とする同心球状に生成し、接触“点”はFig. 1に示すように有限な面積 S_1 及び有効な厚み ξ_1 を持つ小さな円筒と考える。Fig. 1に示す記号を用いて接触点付近での拡散速度 $dM_B/dt/diff.$ 、生成層内の拡散速度 $dM_B/dt/diff.$ 及び反応面での化学反応速度 $dM_B/dt/react.$ を擬定常状態で連立し、さらに反応面積と拡散面積との幾何学的な関係を用いて解くと、 $dM_B/dt=B$ は次式のように求まる¹⁾。

$$B = \frac{\rho_B}{DS(\xi) \left(\frac{1}{\xi_1} - \frac{1}{\xi} \right) + D_P S_1 + \frac{1}{k_r S(\xi)}} \quad (1)$$

ここで ρ は密度、 D_P , D はそれぞれ接触“点”及び生成層内でのB成分の拡散係数、 k_r は化学反応速度定数である。またA成分の体積変化及び量論関係からBは次式で表すことができる。

$$B = \frac{b}{a} \rho_A S(\xi) \frac{d\xi}{dt} \quad (2)$$

ただし、 a , b は化学反応式(次式)中の量論係数である。



2.1 生成層内の拡散が律速する場合¹⁾

(1)式中の分母の第二、三項が無視され、さらに反応のごく初期を除いて、 $1/\xi \ll 1/\xi_1$ であるので $1/\xi$ を

省略し、式(2)と連立して解くと、生成層の無次元半径 $x = (\xi/r_{A0})$ の経時変化が次式のように求まる。

$$x^3 = \tau \quad (4)$$

$$\tau = \frac{3Dx_1}{Kr_{A0}^2} t \quad (5)$$

ここで τ は無次元時間； r_{A0} はA粒子の半径； $K = b\rho_A/a\rho_B$ ； $x_1 = \xi_1/r_{A0}$ で、接触“点”の無次元有効厚みである。

同じ粒子内にできる生成層同心球が互いに重なり合う転移点までの初期反応では、反応率 α_A と x との関係は幾何学的に(6)式で表され、それ以後の後期反応では幾何学的な関係から(7)式で近似することができる¹⁾。

$$\alpha_A = \left(\frac{1}{2}x^3 - \frac{3}{16}x^4 \right) \cdot N_{AB} \quad (6)$$

$$\alpha_A = 1 - \exp(-\kappa x^{3n}) \quad (7)$$

ここで N_{AB} は一個のA粒子のまわりに接触するB粒子の数で、大内山・田中³⁾の理論により粒径比 $R_r (= r_{B0}/r_{A0})$ 及び体積分率 X_{VA} から計算される^{1), 2)}。また(7)式中の κ , n はそれぞれ N_{AB} のみの関数である¹⁾。

また転移点での生成層の半径 x_C は幾何学的に次式で求まる¹⁾。

$$x_C = \left(\frac{2}{N_{AB}} \right) \sqrt{N_{AB} - 1} \quad (8)$$

このように反応率の時間的変化は式(4)~(8)で求めることができる。

2.2 反応律速(一次反応)の場合

(1)式中の分母の第一、二項が無視され、これを(2)式と連立して、初期条件 $\xi=0$ ； $t=0$ を用いて解くと次式が得られる

$$\xi = \frac{k_r}{K} \cdot t \quad (9)$$

そこで無次元時間 τ_r を(10)式のように定義すると、生成層の無次元半径 $x = (\xi/r_{A0})$ は(10)式のように求まる。

$$x = \tau_r \quad (10)$$

$$\tau_r = \frac{k_r}{Kr_{A0}} \quad (11)$$

さらに幾何学的関係(6), (7)を用いると、反応率は次のように求まる。

初期反応では

$$\alpha_A = \left(\frac{1}{2}\tau_r^3 - \frac{3}{16}\tau_r^4 \right) \cdot N_{AB} \quad (12)$$

後期反応では

$$\alpha_A = 1 - \exp(-\kappa \tau_r^{3n}) \quad (13)$$

2.3 接触“点”の抵抗が大きい場合

(1)式において分母の第一、三項が無視でき、これを(2)

式と連立すると次式が得られる。

$$\int S(\xi) d\xi = \int \frac{D_P S_1}{K \xi_1} dt \quad (14)$$

同心球同士が互いに重なるまでの初期反応では、反応面 $S(\xi)$ は次式で表わされ、

$$S(\xi) = 2\pi \xi^2 (1 - \xi/2r_{A0})$$

後期反応では隣りの生成層と重ならない部分だけが反応面になっていると考えると、 $S(\xi)$ の式は複雑になるが、一個の接触点あたりの生成層の体積 $V(\xi)$ はいずれの場合でも $V(\xi) = S(\xi) d\xi$ になるので、(14) 式を用いると、反応率は初期、後期反応を通して(15)式のように求まる。

$$\begin{aligned} \alpha_A &= \left(\frac{D_P S_1}{K \xi_1} t \right) \cdot N_{AB} / \left(\frac{4}{3} \pi r_{A0}^3 \right) \\ &= \frac{3 D_P S_1}{4 K \xi_1 \pi r_{A0}^3} t \cdot N_{AB} \end{aligned} \quad (15)$$

ここで接触点の無次元有効面積 $\phi_1 = S_1 / (\pi r_{A0}^2)$ とし、さらに無次元時間 τ_P を(17)式のように定義すると、反応率の経時変化は(16)式で表される。

$$\alpha_A = \tau_P \cdot N_{AB} \quad (16)$$

$$\tau_P = \frac{3 D_P \phi_1}{4 K \xi_1 r_{A0}^2} t \quad (17)$$

このように接触点内の拡散が律速する場合、反応率は時間に比例する。

2.1～2.3節で述べた反応率の経時変化の理論曲線をそれぞれ Fig. 2 に示した。2.1節の拡散律速の場合の理論曲線の型は酸化物の加成反応など多くの実験曲線の型に一致し、また反応律速の場合の理論曲線はS字型であるが、この型は交換反応の実験曲線に見られる⁹⁾ ことがある。接触点での抵抗が大きい場合の曲線の型は実験値の曲線としていままで報告されたことはない。

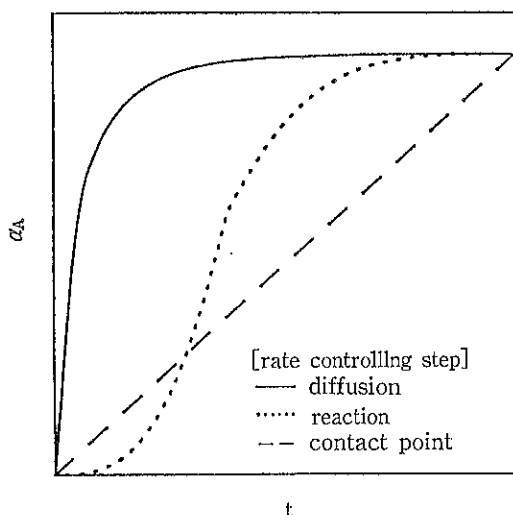


Fig. 2 The theoretical relations between the conversion and time elapsed

また、2.1節の拡散律速の場合、式(5)でわかるように、反応完結時間 t_f ($\tau=1$) は粒径の二乗に比例し、また2.2節の反応律速の場合、半径の一乗に比例する(式(11))。このいずれもいままでの経験則と一致する。

3. 接触点の有効厚み

多くの固体-固体反応では、拡散が律速することが知られているので、以下ではこの場合について考える。

2.1節で述べた反応率の経時変化を定量的に求めるには、反応の操作条件 R_r , X_{VA} , r_{A0} 及び物性値 K , D のほかに接触“点”の無次元有効厚み ξ_1 が必要である。この節では ξ_1 を求めるいくつかの方法を検討し、それによって求めた ξ_1 のオーダについて記す。

3.1 粒子内生成層中の濃度分布から求めた ξ_1

粉体間固相反応について、一方拡散系に対して生成層内の拡散速度式は Fig. 1 に示す記号を用いると、次式で表される。

$$\frac{dM_B}{dr} = S'(r) D \left(-\frac{dC_B}{dr} \right) \quad (18)$$

また2.1節と同様に(1)式中の分母の第二、三項及び $1/\xi$ を無視して、これを上式と連立すると次式が得られる。

$$\frac{S(\xi)}{S(r) \xi^2} dr = -\frac{dC_B}{\rho_B \xi_1} \quad (19)$$

これに幾何学的な関係式(20)を代入すると、(21)式が得られる¹⁾。

$$\frac{S(\xi)}{\xi^2} = \frac{S'(r)}{r^2} \quad (20)$$

$$-\frac{dr}{r^2} = \frac{dC_B}{\rho_B \xi_1} \quad (21)$$

(21)式を境界条件 $C_B = C^*$; $r = \xi$ を用いて解くと次式が得られる。

$$\frac{C_B}{\rho_B} = \frac{\xi_1}{r} + \left(\frac{C^*}{\rho_B} - \frac{\xi_1}{\xi} \right) \quad (22)$$

ゆえに C_B/ρ_B と $1/r$ の直線関係の勾配から ξ_1 したがって $\xi_1 (= \xi_1/r_{A0})$ を求めることができる。

そこで著者らは ZrO_2 - CaO 系において上述の方法を適用し、粒子内濃度分布を測定することによって ξ_1 を求めた。

ZrO_2 - CaO 系は CaO の一方拡散系と言われている⁹⁾。著者らは等モルの ZrO_2 ($r_{A0}=65\mu m$) と CaO ($r_{B0} \leq 44\mu m$) を混合し、ペレットを作り、空気雰囲気中で $1200^\circ C$, 48hr 反応させ、生成物は $CaZrO_3$ のみであることをX線回折で確めた。このペレットを切断し、研磨面を作り、 ZrO_2 粒子内にできる生成層中の CaO の濃度分布をX線マイクロアナライザー (EPMA) 装置で測

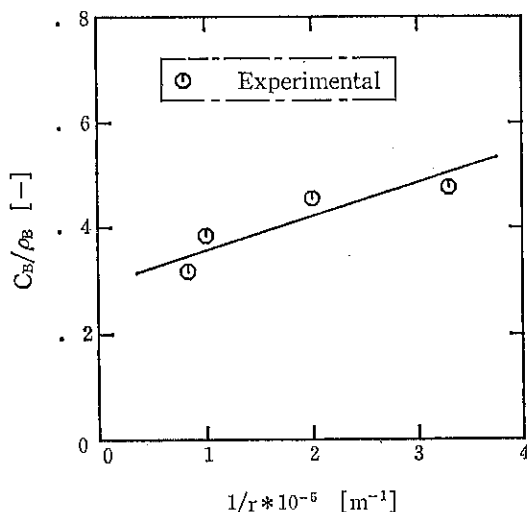


Fig. 3 Concentration of ZrO in the product layer of $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ system at a temperature of 1473K as a function of the diffusing distance

定し、拡散距離 r に対応する CaO の重量パーセントの値 $w(r)$ を得た。 $w(r)$ から式(23)の換算式を用いて C_B/ρ_B を計算し、Fig. 3 に示した。図で示すように C_B/ρ_B と $1/r$ は直線関係にあり、この直線の傾きから $\xi_1 = 6.5 \times 10^{-7} \text{m}$ 、ゆえに接触“点”無次元の有効厚み $x_1 = \xi_1/r_{A0} = 1 \times 10^{-2}$ と計算される。

$$\frac{C_B}{\rho_B} = x_m = \frac{w(r)/m_B}{w(r)/m_B + (100 - w(r))/m_A} \quad (23)$$

x_m : B成分のモル分率; m : 分子量

3.2 反応速度の粒径比依存性から求めた x_1

相互拡散系及び一方拡散系に関する著者らの理論的考察²⁾によれば、反応初期では、一個の接触点あたりの平均反応速度 $\alpha_A/(N_{AB} \cdot t)$ はそれぞれ次のように表される。

- 1) 相互拡散系ではどちらの成分に対しても、

$$\frac{\alpha_A}{N_{AB} \cdot t} = \frac{3(KD_A + D_B)x_1}{2Kr_{A0}^2} \cdot \frac{1}{(1 + R_r^{-1.3})} \quad (24)$$

- 2) 一方拡散系では、着目成分Aが非拡散成分のとき、

$$\frac{\alpha_A}{N_{AB} \cdot t} = \frac{3D_B x_1}{2Kr_{A0}^2} \quad (25)$$

着目成分Aが拡散成分のとき、

$$\frac{\alpha_A}{N_{AB} \cdot t} = \frac{3D_A x_1 R_r}{2r_{A0}^2} \quad (26)$$

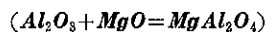
このように r_{A0} を一定に保ちながら、粒径比 $R_r (r_{B0}/r_{A0})$ を変えて反応実験を行った結果から得られる一個の接触点あたりの平均反応速度 $\alpha_A/(N_{AB} \cdot t)$ と Rr と

の関係より、 x_1 を求めることができる。

相互拡散系では、生成層内のA、B成分の拡散は電荷のバランスのために両成分ともに同じ拡散係数 D を持つことになる⁶⁾。ゆえに式(27)に書き換えることができる。

$$\frac{\alpha_A}{N_{AB} \cdot t} = \frac{3(1+K)Dx_1}{2Kr_{A0}^2} \cdot \frac{1}{(1 + R_r^{-1.3})} \quad (27)$$

3.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 系について



この反応系は相互拡散系であることが知られている⁷⁾。著者らは Al_2O_3 の粒径 $r_{A0} = 7.2 \times 10^{-5} \text{m}$ に保ち、粒径比を変えて 1400°C で行った実験の結果から $\alpha_A/(N_{AB} \cdot t)$ と $(1 + R_r^{-1.3})$ が直線関係にあり⁸⁾、その傾きは $7.2 \times 10^{-6} [\text{s}^{-1}]$ となった。ここでは、 $K = b\rho_A/a\rho_B = (1 \times 3.91)/(1 \times 9.05) = 0.43$ 、さらに、相互拡散係数は山口ら⁹⁾により $D = 1.1 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ (1410°C) である。これらを式(27)に代入すれば、 $x_1 = 7 \times 10^{-2}$ と求まる。

3.2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系について



この反応系では ZnO が拡散成分であり¹⁰⁾、岡田ら¹¹⁾によりこの系の ZnO の化学拡散係数は $2 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ (1200°C) と測定されている。Kainarsky¹²⁾ が ZnO の粒径 $r_{A0} = 4.0 \times 10^{-6} \text{m}$ に保ちながら R_r を変えた実験結果を、Fig. 4 のように再整理すると、その傾きは $2.5 \times 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$ と求まり、式(26)にこれらを代入することにより、 $x_1 = 1 \times 10^{-2}$ と求まった。

3.3 反応率の経時変化から求めた x_1

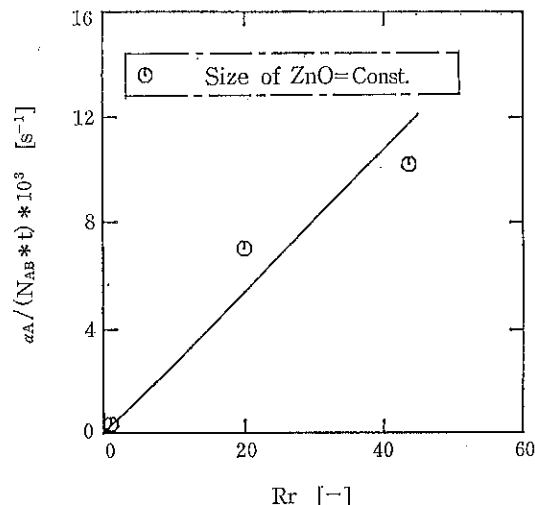


Fig. 4 Reaction rate per contact point of $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ system at a temperature of 1473K as a function of particle size ratio

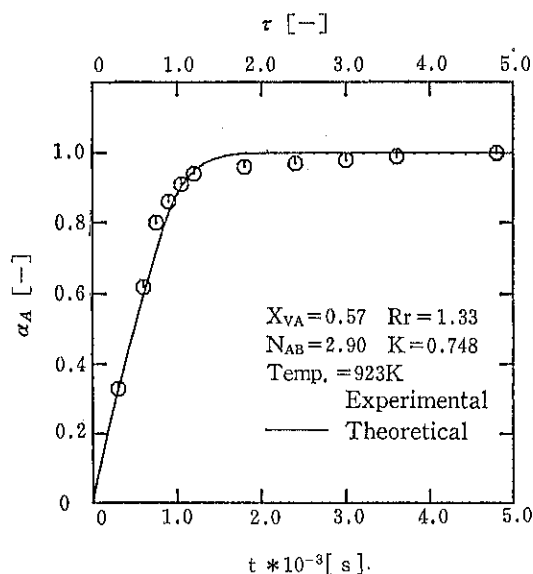


Fig. 5 Conversion of $\text{SrCO}_3 + \text{MoO}_3$ system at a temperature of 923K as a function of time, compared with the theory

2.1節で述べた $\alpha_A \sim \tau$ の理論的關係を実験値の $\alpha_A \sim t$ の關係と同じ図上で重ねることにより、 τ/t の値がわかり、これを(5式)に代入すれば、 x_1 が求まる。

その一例として MoO_3 の一方拡散系¹³⁾ であ $\text{SrCO}_3 - \text{MoO}_3$ 系 ($\text{SrCO}_3 + \text{MoO}_3 = \text{SrMoO}_4 + \text{CO}_2$) では、Zhukovskii ら¹⁴⁾ がモル比 1、粒径比 1.33 ($r_{A0} = 3.0 \times 10^{-5} \text{m}$)、700°C で得た α_A の経時変化と 2.1節の $\alpha_A \sim \tau$ の理論關係を Fig. 5 に示し、比較した結果、両者は、 $\tau/t = 1 \times 10^{-8} [\text{s}^{-1}]$ としたときよく一致する。この系における MoO_3 の化学拡散係数は $2.7 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ (700°C) であり¹⁵⁾、これらの値及び物性値 $K = (1 \times 3.6)/(1 \times 4.69) = 0.77$ を(5式)に代入すると、 $x_1 = 8 \times 10^{-2}$ となる。

また清水¹⁶⁾ も $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = 2\text{FeVO}_4$) の反応率及び拡散係数の実測値と 2.1節のモデルの比較により $x_1 = 3 \times 10^{-2}$ と求めている。

3.1~3.3節で例示したように接触点の無次元有効厚み x_1 はどの反応系に対してもほぼ 10^{-2} のオーダーとなっていて、今後さらに多くの系について検討を要するが、妥当な値と考えてよいだろう。

4. 結 言

粉体間固相反応の接触点反応モデルに含まれる律速段階によって反応率の経時変化を解析した。つぎに物質移動に関与する接触“点”の有効な大きさを求めるいくつかの方法について考察し、それによって接触“点”の無

次元有効厚みのオーダーはほぼ 10^{-2} として求まった。この値が求まったことにより、拡散係数既知の反応系に対し、与えられた操作条件における粉体間反応の反応率の経時変化が定量的に予測できるようになった。

Nomenclature

A, B	=molar transfer rate of component A and B, resp.	$[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$
a, b	=stoichiometric coefficient of component A and B, resp.	$[-]$
C	=molar concentration of component B in the concentric spherical product grown in sphere A	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C^*	=molar concentration of component B in the reacting surface in sphere A	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
D	=diffusivity through the reacted layer	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
D_p	=diffusivity through the contact point	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
K	$=b\rho_A/a\rho_B$	$[-]$
k_r	=chemical reaction rate per unit reaction surface area	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
M	=mole number per a contact point	$[\text{mol}]$
m	=molecular weight	$[\text{kg}/\text{mol}]$
N_{AB}, N_{BA}	=number of sphere B around a sphere A and vice versa	$[-]$
R_r	$=(r_{B0}/r_{A0})$ initial particle size ratio	$[-]$
R_m	$=(m_{B0}/m_{A0})$ initial molar ratio	$[-]$
r_{A0}, r_{B0}	=initial particle radius of A and B, resp.	$[\text{m}]$
r	=a certain distance from a contact point in sphere A ($r < \xi_A$)	$[\text{m}]$
S	=reaction surface area per a contact point	$[\text{m}^2]$
S_p	=diffusion surface area per a contact point	$[\text{m}^2]$
t	=time	$[\text{s}]$
w	=weight percent of component B	$[\%]$
x	$=\xi/r_{A0}$, dimensionless radius of the concentric spherical product	$[-]$
x_1	$=\xi_1/r_{A0}$, dimensionless effective thickness of a contact point	$[-]$

Greek letters

α	=conversion	[—]
ρ	=molar density	[mol·m ⁻³]
ξ	=radius of concentric spherical product	[m]
ξ_1	=effective thickness of a contact point	[—]
τ	=dimensionless time	[—]

Subscripts

A, B	=component
0	=initial

Reference

- 1) Hao Y. J. and T. Tanaka: Kagaku Kōgaku Runbunshu, Japan, **13**, 764 (1987).
- 2) Hao Y. J. and T. Tanaka: J. Association Mater. Eng. Resources, Japan, **1**, 52 (1988).
- 3) Ouchiya N. and T. Tanaka: Ind. Eng. Chem. Fund. **19**, 338 (1980).
- 4) Kubo K. and W. Komatsu: Nihon Kagaku Kaishi, Japan, **74**, 793 (1953).
- 5) Angers R., R. Tremblay and A. C. D. Chaklader: J. Am. Ceram. Soc., **55**, 425 (1972).
- 6) Yamaguchi G. and M. Nakano: Yōgyō Kyōkaishi, Japan, **78**, 293 (1970).
- 7) Rossi R. C. and R. M. Fulrath: J. Am. Ceram. Soc., **48**, 145 (1974).
- 8) Hao Y. J. and T. Tanaka: J. Association Mater. Eng. Resources, **2**, 1 (1989).
- 9) Yamaguchi G. and M. Nakano: Yōgyō Kyōkaishi, Japan, **79**, 139 (1971).
- 10) Branson, D. L.: J. Am. Ceram. Soc. **48**, 591 (1965).
- 11) Okada H. Kawakami, M. Hashiba, E. Miura, Y. Nurishi and T. Hibino: ibid, **68**, 58 (1985).
- 12) Kainarsky I. S. and N. A. Sidorov: J. Appl. Chem. USSR, **29**, 1921 (1956).
- 13) Hauffe K.: "Reaction in and on Solids," vol. 2, P168 Izd. Inostro. Lit., Moscow (1963).
- 14) Zhukovskii V. M., E. V. Tkachenko, and A. N. Petrov: J. Appl. Chem. USSR, **44**, 288 (1971).
- 15) Toropov N. A. and V. P. Barzakovskii: "High-temp. Chem. of Silicate and Other Oxide Systems," P114, Izd. Akad. Nauk. Moscow-Leningrad (1963).
- 16) Shimizu A.: unpublished.

凹凸輪郭粒子の形状解析

The Analysis of Asperity Particles

柴田 俊春*, 相田 敏春*, 明 一郎*, 山口 賢治*
Toshiharu Shibata, Toshiharu Aida, Ichiro Akashi Kenji Yamaguchi

Abstract

Several previous theories for the analysis of asperity particles with re-entrant contour shapes, are briefly reviewed. Among these theories, the angular bend-function method combined with the Fourier transformation is applied to thermally surface covered (plastic-fused) particles and to a reported sample shape (atomized copper). The method may explain particle convexity, which is one of the particle characteristics, as well as explaining the quantitative amounts of surface-fused materials etc. However it contains disadvantages, such as weak shape reconstruction and the complication of the bend function.

In order to mitigate the weakness, a sequential coordinate detection algorithm is proposed and some preliminary results of the analysis of the re-entrant and analytical shapes are discussed.

著者 摘 録

表面溶融や改質物質の融着した粒子、噴霧処理、凝集などで得られる粒子は複雑な凹凸表面（輪郭）を示す。このような場合の粒子形状解析には慣用の動径ベクトル法が適用出来ない。解析的（一価）関数の準備を目的とし、いままでの形状解析法、情報処理関連からの適用可能性のある理論を概覧した。これらのうちから、まず偏角法を選んだ。粒子輪郭から偏角関数を得てこれをフーリエ解析する方法は動径法に次ぐ方法であるが、形状情報をまとめ難いことから粒子への適用例が多くはない。

本報告では融着物（可塑性）で表面凹凸の増した粒子および形状が相当複雑な噴霧成形粒子についての偏角法適用を考察し、知見を得た。しかしいくつかの制約の存在は確かであった。

制約の緩和を目的とし、輪郭形状を記述する座標 $\{x(i), y(i)\}$ から求まる i に対しての一価関数対 $i-x(i), i-y(i)$ を提案した。これら関数の起伏は偏角関数ほどは激しくないのが特徴でもある。

1. 従来の研究と本報告の位置

粒子形状の画像処理研究はその数値表現（数量化）と特徴抽出のための指標化に分けられる。従来の解析について簡単に振り返ると

i. 輪郭—重心（または他の代表点）間の距離測定

(動径ベクトル) $\{ \theta, R(\theta) \}$

Beddow (-Luerkens et al), 他¹⁾

ii. 輪郭上の接線勾配と弧長で定義する偏角関数決定 $\{ t, \phi^*(t) \}$

Zahn-Roskies¹⁴⁾ を代表とする多くの研究、(含む Beddow (-Luerkens et al))

iii. 媒介変数を用いる輪郭表現と解析

$0 \{ x_i, y_i \}$ を用いた自己回帰式

- Kashyap-Chellappa²⁾, Dubois-Granz³⁾,

* 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)

Fax. (011) 717-4745

Jin-Kawashima-Aoki⁹⁾ の研究

0 $\{x(t), y(t)\}$ と曲率 $\kappa y', y''$ 関係利用
- Mokhtarian-Mackworth¹⁰⁾ の研究

0 複素平面上での逐次輪郭座標 (ベクトル) 列 $\{Z_n\}$
のフーリエ変換値 $\{X_k\}$ の導入とそれを用いた円
形度の定義

$$R(n) = (|X_n| + |X_{N-n}|) / (|X_1| + |X_{N-1}|)$$

- Weichert-Huller^{12,13)} の研究

iv. チェイン符号化

Freeman, Minami-Shinohara⁹⁾ の研究

v. 分割子 (divider) による輪郭分割と次元算定

0 フラクタル (微細構造) 解析

- Mandelbrot による基本構想,

Kaye⁹⁾ による粒子解析

0 調和分割子による大局構造 (骨格) 表示と微細構
造表示 - Clark, N. N. ら²⁾

i, ii はその組 $\{\theta, R(\theta)\}$, $\{t, \phi^*(t)\}$ にフーリエ変換
を代表とする直交変換が施され, その変換係数を用いた特
徴抽出を目標とした演算処理が加えられるとともに, この
後の形状再生 (逆変換) が検討されている. i とフー
リエ変換の組合せ (慣用) は $R(\theta)$ が θ の多価関数で
ないことを前提とはするが, 有力な手法である. 多価関
数に対しては $R(\theta)$ に方向関数 $D(\theta)$ を乗じ, 新たに
一価関数を作る後藤⁴⁾ の解析や, 多価関数 $R(\theta)$ を数列
化するさいに媒介的に用いた検出順序数 i に従い $R(\theta)$
を unwrap (開包) 操作で一価関数 $R(i)$ に直す Dubois
らの解析がある. ただし彼らは曲線のフーリエ変換は実
施していない. いずれにしてもフーリエ変換後の逆変
換にさいしては一価から多価への帰還手続きを必要とす
る. iii での Mokhtarian らの変換はガウス核を用いる

(アフリカ大陸海岸線の例) もであり, 項数の低下に
つれての閉曲線変化の様子を説明しているが, 形状指標
化への適用までにはいたっていない.

i はさておき, 複雑化した形状の解析に際しての偏角
法について述べる. すなわち ii は動径関数のような多価
性がないことと算法が理解しやすいことから多用される
方法である.

導式は次の関係 (Fig. 0 参照)

$$\phi(l) = \Psi(l) - \Psi_0 \quad (1)$$

$$\phi^*(t) = \phi(0.5Lt/\pi) - t \text{ with } t = (2\pi/L)l \quad (2)$$

から $\{t, \phi^*(t)\}$ を得て, フーリエ変換処理を行うもの
である.

ただし, 接線勾配算定値 (差分処理) の集積を行うので
ノイズの影響を受けやすく, 閉曲線で構成されていた
輪郭は, 再生すると多くは始点, 終点の一致は見られ
ず, この解決案には Jones⁹⁾ (イングランド海岸線の例)
によるような手続きを必要とする. また原像の形状特徴
は, 復元像に定性的に含めることが可能であるが一価の
動径による復元のようなよい一致は見られないのが常で
ある (例, Fig. 1 (a)).

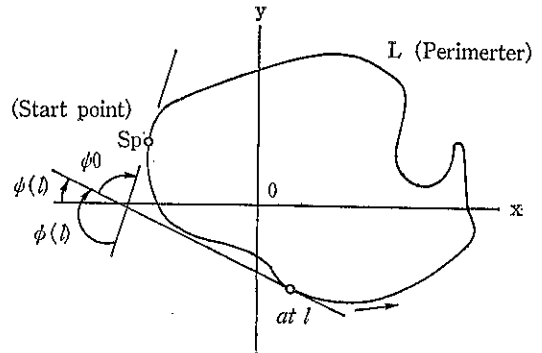


Fig. 0 Angular bend function

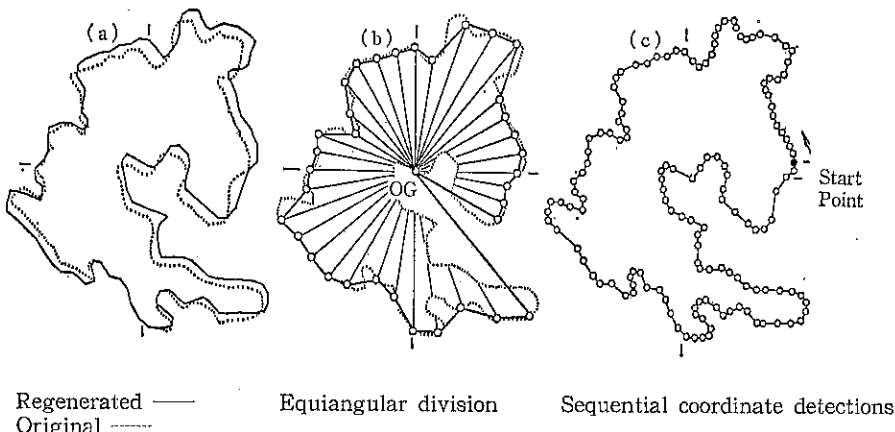


Fig. 1 Cu powder by Beddow, J. K.¹¹⁾

iv, v は i-iii と流れを異にするので参考にとどめるが、問題によっては今後の展開が期待される。

本報告では粒子輪郭の凹凸化の多価性のゆえに、最初偏角法の適用について考察する。ついで媒介変数表現法の一つともいえる輪郭上の点群 $\{x_i, y_i\}$ をその検出数 "i" を用い、関数対 $\{i, x_i\}$, $\{i, y_i\}$ の二分形で決める逐次座標値検出法の有効性を探る。この課題は数学的には Kasner の問題¹¹⁾ と関連の深いものであると考える。 x_i, y_i をそれぞれ i に関し一価となるよう決めることは容易である。輪郭曲線 $\{x_i, y_i\}$ 内部に別の閉曲線(湖)がある時も、これと外側輪郭線を結ぶ補助線(運河)を作ることで取扱の拡張が計れる。

2. 表面被覆粒子の作成, および試験形状の選定

粒子の表面性状を変える一手段例として粒径を調整した砂(9-12mesh)にプラスチックを融着させた。砂200gにプラスチック10-40gを混ぜ300°C, 30分程度の加熱



Fig. 2 Sand shapes (9-12mesh)
top Original
below Plastic-coated

処理後、固着粒子を粉碎し、原料と同一粒径範囲の試料80wt%を得た。融着前後の試料(Fig. 2)100-80個について形状を調べた。偏角関数の半区間フーリエ変換係数が示す特徴を見るため、これら試料とともに、三角形、正方形、円の規則図形および輪郭に不規則凹凸を加えた図形を調べた。また形状が高度に複雑化している代表例として Beddow が噴霧化操作によって得た銅粒子の一つを引用した¹⁾。

3. 形状の解析結果

規則図形の例として、Fig. 3 (図右)に正方形の偏角関数(円で規格化)を示した。正方形の4隅における勾配の変化が4個の鋸波として表れている。点の不揃いはノイズによるものと考える。この偏角関数を半区間型フーリエ変換した結果が Fig. 3 左側の図である。鋸波は規則性があるとはいえ対称性が強くないのでそのフーリエ係数は必ずしも単純ではない。ただし余弦係数の顕著な峰は4の倍数である。係数、ひいては偏角関数が単純でないことの具象として複雑さの示度である負係数が約半数と多いことがある。また係数(絶対値)は低周波では小さいが、周波数が上がっても低下の傾向が薄い。円では正、余弦係数とも値が0.01以下であり、規則性(あるいは円形度の増加)とともに係数値が変わると考えた。ここで円形度は次式で定義した。

$$\text{円形度} = \text{周長} / \text{面積相当円周長} = L / (4\pi A)^{0.5} \quad (3)$$

Fig. 4 は100個の被覆しない粒子に関し余弦係数2乗値の平均を凸極性(円形度の逆数)に関し点綴した結果である。正方形、正三角形は図示したように1.1, 1.3の値である。点は散らばりもめだつが直線付近にあり、偏角関数のフーリエ余弦変換と対応のあることを示している。正弦係数についても同様の互換性がある。

Fig. 5 は粒子の表面被覆による凹凸化の程度を融合時のプラスチック粉量との関係で示した図である。16wt%程度までは平均値として一様に凸極性が増加するのがわかる。

このように偏角関数により表面状態のある側面が明らかになったが、より形状が複雑化した際や、部分的な微細構造数値化への展開のための知見を得るべく、さきの Beddow¹⁾ による銅粉を調べた。Fig. 6 はその偏角関数である。関数の起伏が極めて激しいことが読み取れ、フーリエ変換後の複雑さが予想できる。また Fig. 1(a)は同氏が示した図を用い、原型(点線)と再生形状(実線)を重ね合わせた結果である。両図は類似形状ではあるが形に至みが生じている。Fig. 1(b)は動径法によって輪郭線上から標本値としてえた点、およびその後の多角形

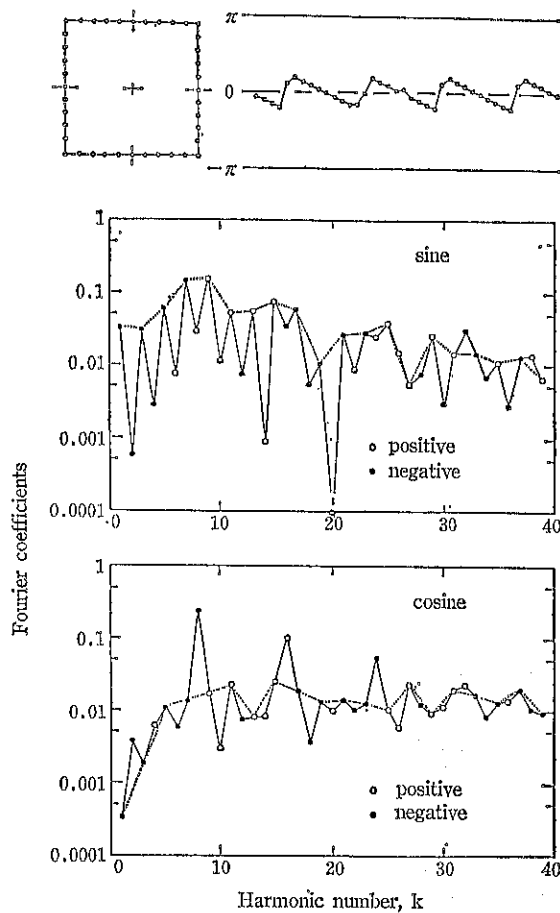


Fig. 3 Example of angular bend function applied to a square

近似図形である。(b)はともかくとして(a)のよりよい一致が望まれる。

Fig. 1 (c) は逐次座標値検出法での選点位置である。出発点のとりかたは任意であるが、重心位置を通る横軸と輪郭との交点近くの黒丸であり、恒例により進行は反時計回りである。隣接選点間の距離(弦長)も任意であるが角点(尖点)を含むのが望ましい。選点終了後の逐次座標値検出(順)数 i と x_i あるいは y_i との組は、 i 値が狭ければ、不規則選点でも充分に正、余弦関数に近い関係を容易に得る。追って示すように等距離間隔に換算するのも選点基準化の一方法である。いっぽう、(正)多角形に近い形状では角(頂)点と各辺の中点を標本点に取ることによって充分の形状情報が得られる。平行移動によって検出できる x 関数と y 関数の不一致は多角形の歪の程度に依存するが、詳細は省略する。

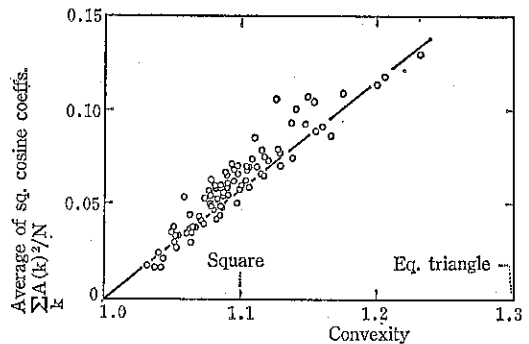


Fig. 4 Convexity of original sands

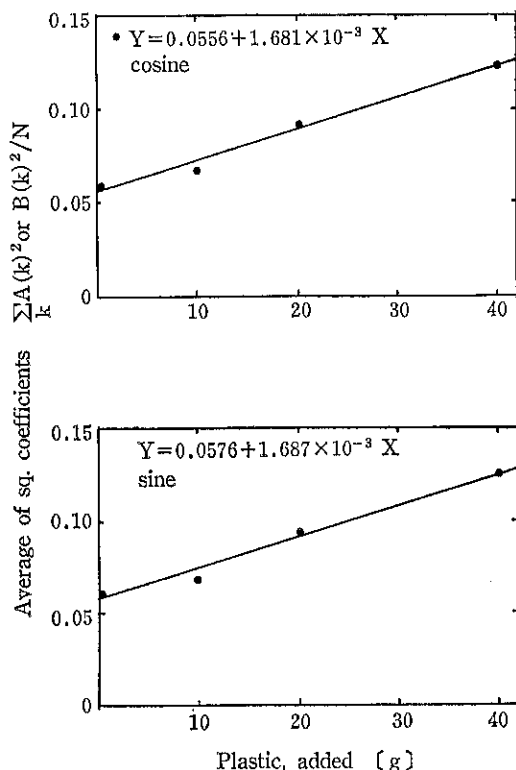
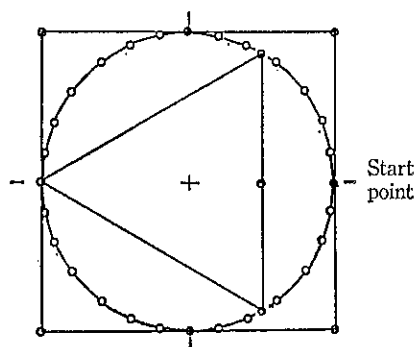


Fig. 5 Effect the amount of plastics per 200g-sands

輪郭上での無意味な重複点群の存在を避けるには隣接点間の等距離検出が望ましい。

距離の定義としてはユークリッド距離

$$d_{Ei} = \{(x_{i-1} - x_i)^2 + (y_{i-1} - y_i)^2\}^{0.5} = \{\Delta x^2 + \Delta y^2\}^{0.5} \quad (4)$$



が馴染み深い、(4)近傍距離または絶対差距離 (magnitude distance) そのままでもよいし、二点間 (x_{i-1}, x_i) , (y_{i-1}, y_i) の距離を等しくするよう調整し、新しい逐次順序数 j を用いた (j, x_j) , (j, y_j) に組み直してもよい。この間の状況を見る目的で3個の基本形状、円、三角形、正方形について検出数と関数対の関係を Fig. 7 に示した。円について周上に等距離間隔に選点することはもちろん可能である。その際縦座標用の関数 y は正弦関数であり、横座標用の関数 x は余弦関数である。円を代表として丸みを帯びた図形は多角形の角点のような特徴点の決定が即断できず、選点基準の配慮が必要になる。図の場合間隔

$$d_{Mi} = |dx_i| + |dy_i| \quad (5)$$

がデジタル演算の上で適切と考える。 d_{Ei} , d_{Mi} の累計量をそれぞれ、 $\sum_i d_{Ei}$, $\sum_i d_{Mi}$ とし、 Fig. 1(c) の選点時 (ほぼ等絶対差距離) にみられた関係を Fig. 8 に示した。ユークリッド距離は絶対差距離の約 3/4 倍であり、後者内での等距離はユークリッド距離内での等しさに対応するとみなして差し支えない。

Fig. 9 は銅粉末での輪郭線上から逐次選んだ x 値、および y 値である。破線はユークリッド距離 (実数) の和に対する表示である (このユークリッド距離の小数部を切捨てて整数化し、新たな検出順数 i' として使用してもよい)。

複雑化した粒子形状へのフーリエ変換と特徴抽出については現在検討中であり稿を改めて報告の予定であるが、 Figs. 6, 9 を比較したとき、関数の起伏の程度は格段に緩やかであり、取扱が容易になると期待できる。

Detection number (circle)

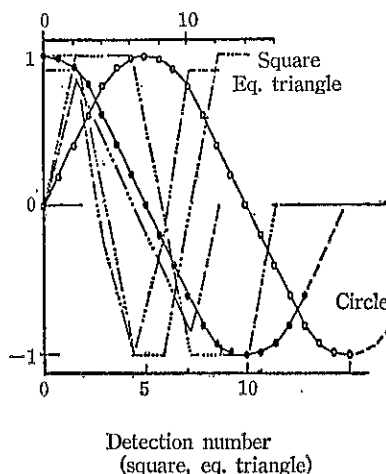


Fig. 7 Sequential coordinate detections of regular shapes

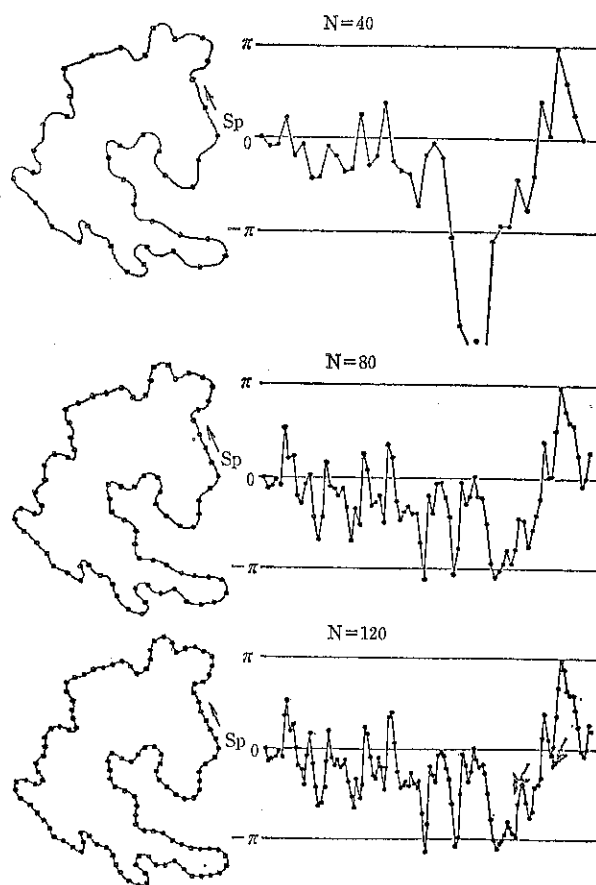


Fig. 6 Angular bend function of a complex shape (from Beddow, J. K.)

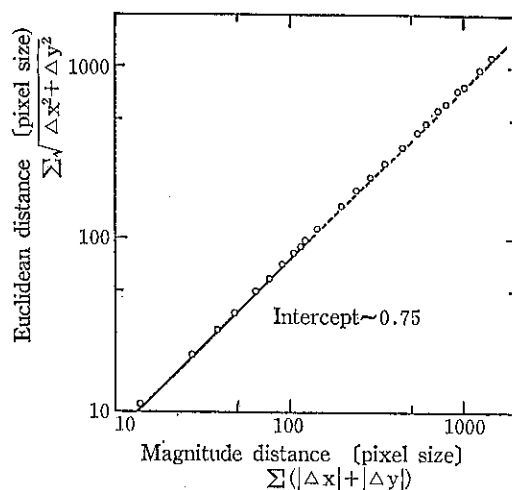


Fig. 8 Linear relationship between a Euclidean distance and a magnitude distance

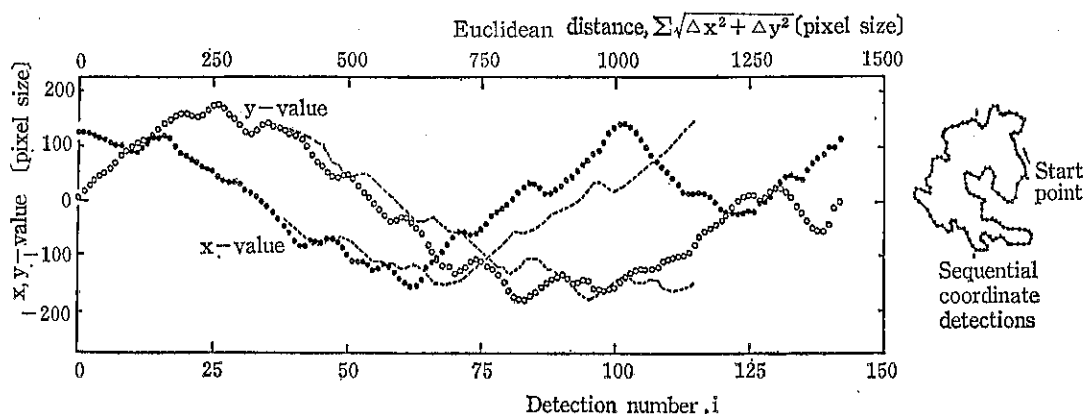


Fig. 9 Results of sequential coordinate detections of a contour

4. ま と め

粒子形状にかかわる従来の研究を概評した。次いで粒子表面性状を被覆処理により変え、偏角関数、およびそのフーリエ係数を用いての円形度、表面被覆物質重量の効果を係数2乗和の関係で整理した。

また、対処形状の複雑化と偏角関係のもつ問題点を避ける意図のもとに逐次座標値検出法を提案し特徴の一端について速報的に述べた。

記 号

A	: area
$A(k), B(k)$	: k th Fourier cosine (sine) coefficient (half-range DFT)
d_{Ei}	: Euclidean distance
d_{Mi}	: magnitude distance
i, j	: sequential (detection) number
k	: harmonic number in Fourier analysis
L	: peripheral length
N	: sampling number in Fourier analysis
$R(\theta)$	: radius
t	: variable
(x_i, y_i)	: i th detected coordinate set
$\Delta x_i, \Delta y_i$	: difference, $x_{i-1} - x_i, y_{i-1} - y_i$
θ	: angle
$\sum_i d_{Ei}$	: sum of d_{Ei} , etc
$\phi^*(t)$	: angular bend function
$\{ \dots \}$	: set of...

文 献

- 1) Beddow, J. K.: Particle Morphological Analysis, No. 34 (1990)
- 2) Clark, N. N., H. Diamond, G. Gelles, B. Bocum & T. P. Meloy: Polygonal Harmonics of Silhouettes: Shape Analysis, Part. Charact., 4, pp. 38-43 (1987)
- 3) Dubois, S. R. & F. H. Granz: An Autoregressive Model Approach to Two Dimensional Shape Classification, IEEE Trans. on PAMI, PAMI-8, pp. 55-66 (1986)
- 4) Gotoh, K.: Shape Characterization of Two-Dimensional Forms, Powd. Techn., 23, pp. 131-134 (1979)
- 5) Jin, C. J., T. Kawashima & Y. Aoki: Pattern Classification of Closed Curves by Use of Autoregressive Model Parameters, Proc. of 1987 Sapporo Int. Comp. Graph. Symp. ed. by Aoki, Y., pp. 252-257 (1987)
- 6) Jones, S.: The Problem of Closure in the Zahn-Roskies Method of Shape Description, Powder Techn., 34, pp. 93-94 (1983)
- 7) Kashyap, R. L. & R. Chellappa: Stochastic Models for Closed Boundary Analysis: Representation and Reconstruction, IEEE Trans. on IT, IT-27, pp. 627-637 (1981)
- 8) Kaye, B. H., G. G. Clark, J. E. Leblanc & R. A. Trottier: Image Analysis Procedures for Characterizing the Fractal Dimension of Fine Particles, Part. Charact., 4, pp. 63-66 (1987)
- 9) Minami, T. & K. Shinohara: Encoding of Line Drawings with a Multiple Grid Chain Code, in "Advanced Particulate Morphology" ed. by J. K. Beddow & T. P. Meloy, CRC Press, Inc. Boca Raton, FL (1980)

- IEEE Trans. on PAMI-8(2), pp. 269-276 (1986)
- 10) Mokhtarian, F. & A. Macworth: Scale-Based Description & Recognition of Planar Curves and Two Dimensional Shapes, IEEE Trans. on PAMI, PAMI-8(1), pp. 34-43 (1986)
 - 11) Schoenberg, I. J.: "Mathematical Time Exposures," Math. Assoc. Am., (1982) 三村護訳: "数学点描" 近代数学社(東京)(1989)
 - 12) Weichert, R.: Charakterisierung von Partikelkonturen mittels Fraktalen und komplexer Fourieranalyse in 4th Europ. Symp. Particle Characterization. Preprints-1, pp. 409-420, Messe (Nurnberg) (Apr. 1989)
 - 13) Huller, D., & R. Weichert: Quantitative Shape Analysis of Particle Contours in N. G. Stanley-Wood, & T. P. Allen, ed. "Particle Size Analysis 1981," pp. 241-253, Wiley Heyden Publ. (London), 1982
 - 14) Zahn, C. T., & R. Z. Roskies: Fourier Descriptors for a Plane Closed Curve IEEE Trans. on Comp., C21, pp. 269-281 (1972)

特許一言メモ No. 105

——日米の特許制度のちがい——
(米国特許弁理士 日高賢二郎氏の話)

「1997年米国で認可された特許件数は約8万4千件, そのうち外国人のものが50%弱の約4万件. 日本人の特許は外国人の中の約40%, 全体の約20%を占め約1万7千件, 外国勢の中の西ドイツが7千5百件なのでデントツ」

「物品の形状, 組み合わせにかかる日本の実用新案に相当する制度が米国にない. AとBとを組み合わせ, 便利にただけでは米国特許は取れない. 米国特許ではA B間の機能的関連が必要. 米国にデザインパテントというのがあるが, これは機能, 便利とは全く関係なく, 物品の物理的形状のみを対象とするもので, 日本の意匠登録にあたる. また, 出願18カ月で公開される公開制度がない。」

「出願から認可までの期間は1年から1年半位が平均」
日本企業へのアドバイス は?

「当該分野の専門家が開示内容を読んで発明を実施できる程度に発明内容を開示する義務がある. また, 審査に当たって重要と考えられる情報をもっていれば提出の義務がある. 論理的に, 正確に, 十分に技術内容を開示しクレームを書く必要がある。」

「技術開発競争全体でとらえると, 言葉の違いで日本が有利. 日本の技術者は英語を読めるが, 米国人技術者は日本語がまるでダメ. 情報の流れが一方的. ちょうど警察の面通し窓のように片方からしか見えていないのに似ている. 米国にとっては文字通り「見えない障壁」になっている。」(日刊工業 平1.9.15) (特許室)

ホッパーの重量制御

——セルフチューニングコントローラの適用——

Weight Control of a Hopper
——Application of Self-tuning Control——

和田 憲造* 戎井 昌英** 早野 延男*
Kenzo Wada Masahide Ebisui Nobuo Hayano

Abstract

The weight control of a hopper, which is extensively used in processes handling granules and powders, is discussed in this paper. To control the quantity in the hopper to be a constant value is one of important factors in many industrial processes.

Our hopper process is a non-minimum phase process. Therefore, in order to control the weight of the hopper, self-tuning control (STC) scheme, that is very effective for a stochastic process and a non-minimum phase process, is applied to our process. In the conventional STC with pole-placement, the closed-loop poles of the system are placed at prespecified locations and the stability of the closed-loop system is guaranteed. However, the denominator polynomial of the control law includes the dynamics of noise in it, consequently the value of manipulated variable may change considerably. And so, we discuss the control algorithm that doesn't include the dynamics of noise in the denominator polynomial of the control law.

As for the results, it is shown that the proposed algorithm is very useful for our hopper system and good responses for the step change of the set point and the disturbance input are obtained.

著者摘録

本論文は外乱（ノイズ）の存在下におけるホッパーの内容量の制御について検討を行ったものである。制御式として、出力の分散を最小とするセルフチューニングコントロール（STC）方式の適用について検討を行った。McDermott らによって提案されているアルゴリズムは制御則の分母多項式にノイズのダイナミックスを含んでおり、そのためノイズの性質によっては操作量が変動する恐れがある。そこで、制御則の分母多項式にノイズのダイナミックスを含まない制御則を提案し、ノイズに起因する定常偏差の問題についても検討を行った。

1. 緒言

粉粒体プロセスにおいて、ホッパーの内容量を制御する場合、取り扱い粉粒体によってはホッパーからの流出量に変動し（閉塞、架橋による）、また供給ホッパーからの流入量にも変動が生じることがある。さらに環境条件あるいは動作条件の違いによりプロセスの動特性に変動をき

* 山口大学工学部生産機械工学科
(〒755 宇部市常盤台2557)

** 山口大学大学院生産機械工学専攻
(0836) 31-5100 (内線 329)

たし、また周辺装置の振動などによる種々の外乱が混入することがある。このようなプロセスに対しては、従来の確定的な制御方式では良好な応答が得られない場合がある。そこで、制御式として未知プラントのパラメータを同定することにより適応的にコントローラを調整し、出力の分散を最小とする制御方式の適用について検討を行なった。

本プロセスは非最小位相系のプロセスとなっていることから非最小位相系に適用できる制御方式として、一般化出力の分散を最小とする極指定形のセルフチューニングコントロール (STC) 方式²⁾の適用について検討を行なった。McDermott らによって提案されているアルゴリズム²⁾は制御則の分母多項式にノイズのダイナミクスを含んだ形となっているが、この場合ノイズの変動およびそのダイナミクスの推定誤差などにより操作量に変動をきたす恐れがある。そこでノイズのダイナミクスを含まない制御則について検討を行ない、ノイズに起因する定常偏差の問題についても検討を行なった。

2. 実験装置の概要

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。本実験装置はホップ、サブホップ、スクリーコンベア、バケットエレベータ、サーボモータおよびコントローラであるパーソナルコンピュータなどから構成されている。ホップ内の粉粒体の重量は梁に貼られた歪ゲージにより検出され、A/D コンバータを通してパーソナルコンピュータによりサンプリングされる。そしてあらかじめ定められた制御則により操作量が計算され、これにより操作部であるモータを駆動し、ホップ垂直壁のスライドバルブを開閉し、ホップからの流出量を制御することによりホップ内の重量を制御している。また、ホップへは上部供給ホッ

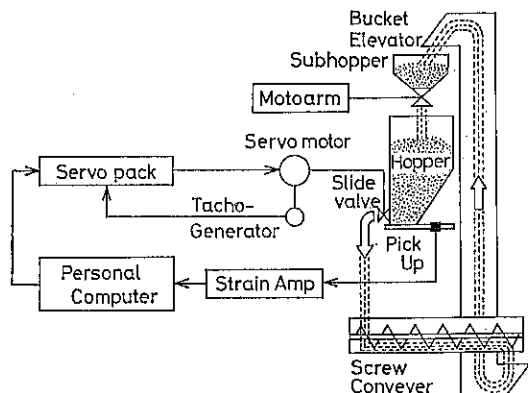


Fig. 1 A schematic diagram of the hopper system

下部のバルブ開度によりその量は自由に調節することができる。ホップから流出した粉粒体はスクリーコンベアおよびバケットエレベータを通して供給用ホップに戻され、連続運転が可能となっている。

Fig. 2 に操作端であるスライドバルブの開度と流出量の関係を示す。図よりバルブの開閉によるヒステリシスはなく、バルブ開度の広範囲にわたって良好な直線関係が得られており、検出端として良好な特性を有していることがわかる。また、本実験におけるスライドバルブの可動範囲は 0~100mm である。なお、実験では粉粒体として平均粒径 317 μ m の砂を用いた。

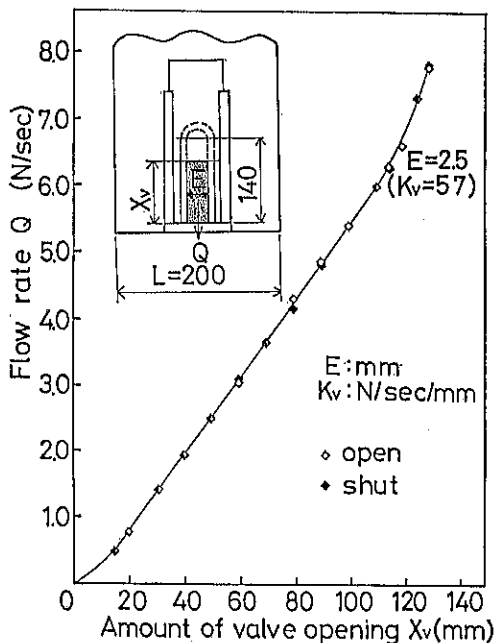


Fig. 2 Relation between the flow rate and the amount of valve opening

3. 制御対象

操作部を含めた制御対象は、サーボモータ、ボールスクリー、スライドバルブおよびホップから構成されている。系を構成する各要素を伝達関数で表わしたときのブロック線図を Fig. 3 に示す。 Q_i はホップへの一定流入量を表わしている。ここで、状態変数として x_1 : ホップの重量(制御量)、 x_2 : ホップからの流出量、 x_3 : スライドバルブの開度の3つの状態変数をとるとプロセスの状態微分方程式は次式で表わされる。

$$\dot{x}(t) = Ax(t) + bu(t) + r_A Q_i(t) \quad (1)$$

$$y(t) = c^T x(t)$$

ただし

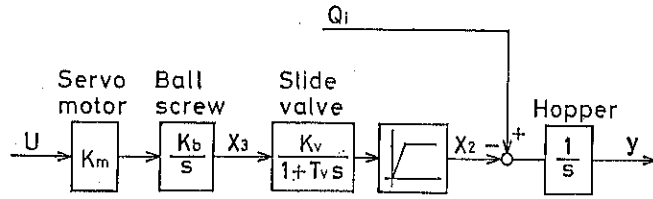


Fig. 3 A block diagram of the hopper system

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1/T_v & K_v/T_v \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad b = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ K \end{pmatrix} \quad r_A = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$c^T = (100) \quad K = K_m \cdot K_b$$

ここで、 Q_i はホッパに入る一定流入量を表わしている。また、 T はベクトルの転置を表わしている。上式より、サンプリング周期を τ としてプロセスの離散値系状態推移方程式を求めると次式のようになる¹⁾。

$$x(k+1) = Px(k) + qu(k) + Q_i(k) \quad (2)$$

$$y(k) = c^T x(k)$$

ただし $P = e^{A\tau}$, $q = \int_0^\tau e^{A\lambda} b d\lambda$, $r = \int_0^\tau e^{A\lambda} r_A d\lambda$

なお本プロセスは離散値系状態方程式で表わされたとき非最小位相推移系のプロセスとなる。

4. プロセスのモデリング

STC 制御方式をプロセスに適用する場合、プロセスの動特性を表わすプロセスモデルが必要となる。プロセスモデルは式(2)で表わされるが、実際には粉粒体がホッパから流出する際の流出量の変動あるいは流入量の変動などによりプロセスのパラメータは変化し、その動特性を正確に把握することは困難となる。そこで、本プロセスを、系の各構成要素の伝達関数をもとにして、また系に加わる外乱（ノイズ）を考慮して次式の ARMA モデルで近似する。

$$y(k) = \frac{z^{-1}B(z^{-1})}{A(z^{-1})}u(k) + \frac{z^{-1}G(z^{-1})}{A(z^{-1})}Q_i(k) + \frac{C(z^{-1})}{D(z^{-1})}e(k) \quad (3)$$

ここで、上式右辺第2項はホッパへの流入量を表わしており、上式第3項で表わされるノイズは流出量の変動あるいはバケットエレベータおよびスクリーンコンベアの運転時の振動により引き起こされ、プロセスに加わるノイズである。このときのプロセスのモデルは Fig. 4 のように表わされる。

いまこのノイズのダイナミクスを $D(z^{-1})=A(z^{-1})$ とし、プロセスに加わるノイズ $v(k)$ が次式の ARMA モデルで表わされるとすると

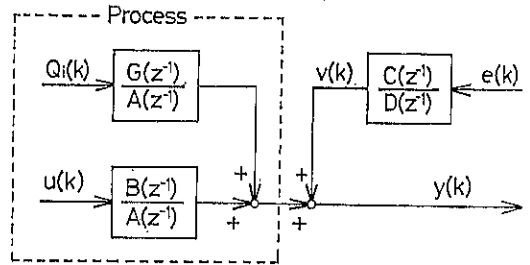


Fig. 4 Process to be identified

$$v(k) = \frac{C(z^{-1})}{A(z^{-1})}e(k) \quad (4)$$

外乱を含むプロセスの確率差分方程式は次式で表わされる。

$$A(z^{-1})y(k) = z^{-1}B(z^{-1})u(k) + z^{-1}G(z^{-1})Q_i(k) + C(z^{-1})e(k) \quad (5)$$

ただし

$$A(z^{-1}) = 1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2} + a_3 z^{-3}$$

$$B(z^{-1}) = b_0 + b_1 z^{-1} + b_2 z^{-2}$$

$$G(z^{-1}) = g_0 + g_1 z^{-1} + g_2 z^{-2}$$

$$C(z^{-1}) = 1 + c_1 z^{-1} + c_2 z^{-2} + c_3 z^{-3}$$

ここで、 $e(k)$ は分散 σ^2 、平均零の白色雑音である。また $C(z^{-1})$ の根は単位円内に存在するものとする。

5. STC 制御方式

今回使用した STC は、Clarke らが提唱した³⁾ (7)式で表わされる評価関数 I を最小とするような一般化最小分散制御方式に、閉ループ多項式の極配置を組み込んだ制御方式である。評価関数として次式で示される一般化出力 $\phi(k+1)$ ³⁾ (Fig. 5 参照) の期待値を考える。

$$\phi(k+1) = P(z^{-1})y(k+1) + R(z^{-1})y_r(k) + Q(z^{-1})u(k) \quad (6)$$

$$I = E\{\phi^2(k+1)\} \quad (7)$$

$$P(z^{-1}) = p_0 + p_1 z^{-1} + p_2 z^{-2} + p_3 z^{-3} + p_4 z^{-4}$$

$$Q(z^{-1}) = q_0 + q_1 z^{-1} + q_2 z^{-2}$$

ここで、 y_r は規範応答（設定値）である。上式の評価関

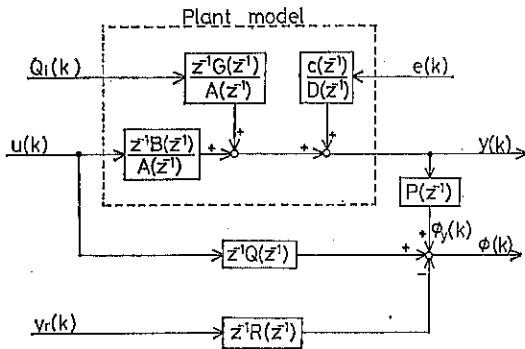


Fig. 5 Structure of plant and auxiliary model

数 \$I\$ を最小とする制御則は次式で与えられる³⁾.

$$u(k) = \frac{C(z^{-1})R(z^{-1})y_r(k) - F(z^{-1})y(k) - E(z^{-1})G(z^{-1})Q_i(k)}{C(z^{-1})Q(z^{-1}) + B(z^{-1})E(z^{-1})} \quad (8)$$

また、このとき出力 \$y(k)\$ は次 \$k\$ 式のように表わせる。

$$y(k) = \frac{z^{-1}BR}{PB+QA}y_r(k) + \frac{z^{-1}GQ}{PB+QA}Q_i(k) + \frac{CQ+BE}{PB+QA}e(k) \quad (9)$$

\$A, B, C, P, Q, G, R, E\$ はそれぞれ () 内の \$z^{-1}\$ を省略して表わしたものである。ここで、\$E(z^{-1}), F(z^{-1})\$ は次の恒等式を満足するものである。

$$\frac{P(z^{-1})C(z^{-1})}{A(z^{-1})} = E(z^{-1}) + z^{-1} \frac{F(z^{-1})}{A(z^{-1})} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{ただし } F(z^{-1}) &= f_0 + f_1z^{-1} + f_2z^{-2} + f_3z^{-3} + f_4z^{-4} \\ E(z^{-1}) &= e_0 + e_1z^{-1} + e_2z^{-2} \end{aligned}$$

実際の制御系の設計に際しては、閉ループの分母多項式 (\$W=PB+QA\$) の \$P(z^{-1}), Q(z^{-1})\$ は、あらかじめ定められた位置に閉ループ極が位置するように決められる。したがって閉ループの安定性は補償されている。しかし、このままの形で本制御式をプラントに適用すると操作量 \$u(k)\$ はノイズのダイナミクスにより大きく変動し、良好な応答波形を得ることが難しい場合がある。すなわち操作量の分母多項式はノイズのパラメータに関係しており、推定によって得られたノイズのパラメータが変動することにより操作量が変動する。そこで操作量の変動を抑えるために、制御則の分母多項式にノイズのダイナミクスを含まない制御則について検討を行なった。この制御則は10式の恒等式を次式とすることにより得られる。

$$\frac{P(z^{-1})}{A(z^{-1})} = E(z^{-1}) + z^{-1} \frac{F(z^{-1})}{A(z^{-1})} \quad (11)$$

このとき(8式の制御則は次式となる

$$u(k) = \frac{R(z^{-1})y_r(k) - F(z^{-1})y(k) - E(z^{-1})G(z^{-1})Q_i(k)}{Q(z^{-1}) + B(z^{-1})E(z^{-1})} \quad (12)$$

また出力 \$(k)\$ は

$$y(k) = \frac{z^{-1}BR}{PB+QA}y_r(k) + \frac{z^{-1}GQ}{PB+QA}Q_i(k) + \frac{C(Q+BE)}{PB+QA}e(k) \quad (13)$$

となる。式(12)における \$R(z^{-1})\$ は \$R(z^{-1})=R_0\$ とし、\$R_0\$ はプロセスの出力 \$y(k)\$ が設定値 \$y_r(k)\$ に対して定常偏差を生じないように決定される。また、本プロセスでは \$G(1)=0\$ となることから¹⁾ 一定外乱に対しては定常偏差は生じないプロセスとなっている。したがって \$e(k)\$ が白色ノイズであれば、\$R_0\$ を次式のように定めれば設定値に対して定常偏差は生じない。

$$R^0 = \frac{P(1)B(1) + Q(1)}{B(1)} \quad (14)$$

Fig. 6 にシステム全体のブロック線図を示す。図から制御系は一定流入量 \$Q_i(k)\$ およびノイズ \$e(k)\$ がループの外にあり、外乱の形でシステムに加わっていることがわかる。

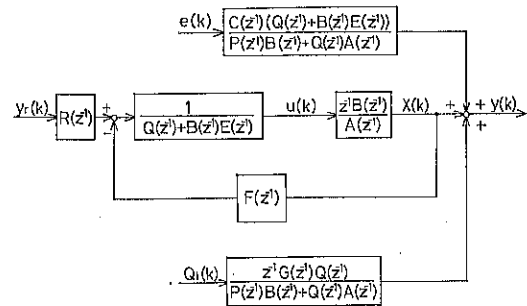


Fig. 6 A block diagram of the feedback system

6. シミュレーションおよび実験結果

6.1 シミュレーション結果

今回提案した STC 制御アルゴリズムの有用性を確かめるために、シミュレーションおよび実験を行なった。シミュレーションではプラントを(3式の ARMA モデルで表わし、モデルのパラメータは拡大最小 2 乗推定法を用いて同定し、その収束値を初期値として用いた。閉ループ特性多項式は \$W(z^{-1})=z^{-4}(1-0.8z^{-1})^3\$ とし、またサンプリング周期は 1 秒とした。

規範応答として次式に示す 2 次系のモデルにステップ入力を与え、この出力を規範応答 \$y_r(k)\$ として与えた。

$$Y_M(s) = \frac{\omega_n^2}{s^2 + 2\zeta\omega_n s + \omega_n^2} R(s) \quad (15)$$

($S(s)$: ステップ入力)

ここで $\zeta=0.5$, $\omega_n=0.06$, $r(t)=-9.8N(-1.0kg)$, $y_r(0)=88.2N(9Kg)$ として $88.2N(9Kg)$ から $78.4N(8Kg)$ の設定値変更を行なった。また、プロセスの応答が定常状態に達した後、150 サンプル後に外乱として一定流入量を $0.98N/sec$ ($100g/sec$) から $1.96N/sec$ ($200g/sec$) に突変させた。また、分散50、平均0の疑似白色信号 $e(k)$ を計算機内で発生させ、(4)式より $u(k)$ を算出し、これをノイズとしてプラントモデルに加えた。 $C(z^{-1})$ のパラメータは実機で同定した値を用いた。

Fig. 7 にシミュレーションによる応答波形を示す。図からわかるように設定値変更に対しては定常偏差を生じることなく速やかに規範応答に追従している。また外乱入力に対してバルブ開度は若干正弦波状に振動するが、しだいに外乱入力に相当するバルブ開度に落ちつき、定常偏差を生じることなく規範応答に一致している。

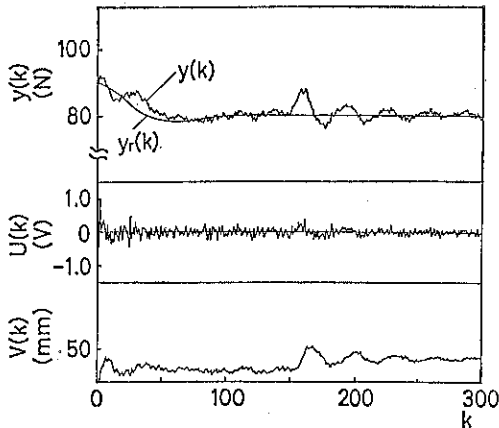


Fig. 7 Response of the process for the reference input and the disturbance input (Simulation)

6.2 実験結果

次に実験結果について述べる。本実験装置においては、バルブの可動速度を抑えるために操作量 $u(k)$ に $|u(k)| \leq 1(v)$ の振幅制限を設け、またバルブ開度に関しては2章で述べたように $0 \sim 100mm$ という制限を受けている。したがって、もしバルブ開度がこの制限にかかった場合には、バルブは操作量に見合う動きをしていないことになり、パラメータ推定時においては操作量 $u(k)$ の値は、計算された値そのままの値を用いるとバ

ラメータの推定がうまく行なわれないため次式により逆算することにした¹⁾。

$$u(k) = x_3(k+1) - x_3(k) / K \cdot \tau \quad (K = K_m \cdot K_b) \quad (16)$$

ここで $x_3(k)$ はサンプル時点 k におけるバルブの開度を表わす。

Fig. 8 に先のシミュレーションに対する実験による応答波形を示す。サンプリング周期、初期パラメータの設定、規範応答および指定した特性多項式の根はシミュレーションの場合と同様である。図中上段は制御量、中段は操作量、下段はバルブ開度を示している。また、図中破線は規範応答を表わしている。実験による応答波形は、シミュレーションと比べて若干振動的となっているが、これはバケットエレベータなどによる外乱(ノイズ)の影響とバルブの開閉による重量の変動のためである。

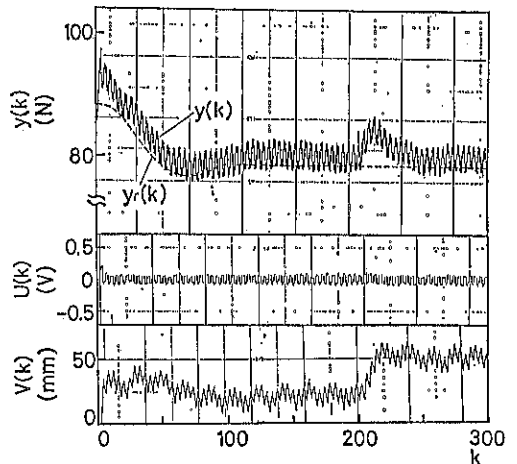


Fig. 8 Response of the process for the reference input and the disturbance input (Experimental)

しかしながらプロセスの出力は傾向的に規範応答によく追従しており、外乱に対しても速やかに整定しているといえる。しかし定常偏差を生じた。このときの実験におけるモデルのパラメータの変動を Fig. 9 に示す。図より、 $B(z^{-1})$ のパラメータはほとんど変動せず、ノイズのダイナミクスを表わす $C(z^{-1})$ のパラメータが細かく変動していることがわかる。また $G(z^{-1})$ のパラメータは殆ど変動していなかった。このことより $G(1) \neq 0$ となり、この定常偏差は(3)式右辺第3項によって生じることがわかる。応答波形が収束しているということは(3)式のノイズのパラメータの値もある値に収束していることを示している。そこで、このパラメータの収束値およびノイズの平均値をもとにして設定値を補償することに

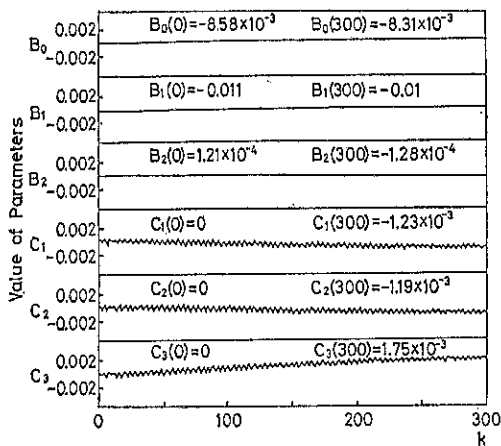


Fig. 9 Behavior of parameters
(Experimental)

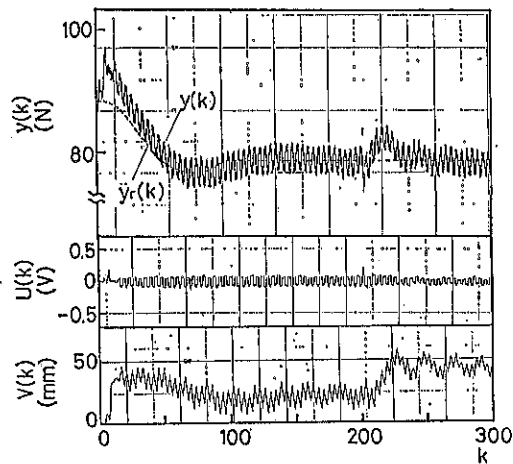


Fig. 10 Response of the process in the case
that the offset is compensated
(Experimental)

より定常偏差の解消を図った。Fig. 10 にこのときの応答波形を示す。定常偏差が解消されていることがわかる。

7. 結 語

今回、制御則の分母多項式にノイズのダイナミックスを含まない制御則を提案し、それを本重量制御プロセスに適用した結果、操作量の変動を抑えることができ、シミュレーションおよび実験において設定値変更および外乱に対して良好な応答波形を得ることができた。また常偏差についてはノイズの項の収束値をもとに設定値を補正することで定常偏差の解消を図ることができた。

参 考 文 献

- 1) 和田憲造ほか2名：計測自動制御学会論文集，Vol. 22, No. 3 (1986)
- 2) McDermott, P. E., and Mellicamp, D. A.: Int. J. Control, Vol. 40, No. 6, 1131-1147 (1984)
- 3) Clarke, D. W., and Gawthrop, P. J.: Proc. IEE, Vol. 126, No. 6, (1979)

超微粉碎の評価と規格化

神田 良照*

Yoshiteru Kanda

粉碎工程を有する工業においては、粉碎機の選定、プロセスの設計、運転、生産量のコントロールのために扱う砕料の被破碎性、粉碎性を正しくは握し、評価する必要がある。それゆえに、砕料の粉碎のしやすさ、しにくさの測定法や定義が数多く提案されており¹⁾それぞれ特色を持っている。なかでも広く知られ、用いられているのが粉碎のしやすさを示す代表としてハードグローブ粉碎能、粉碎のしにくさを表わす代表がボンドの仕事指数である。ASTM 規格、ハードグローブ粉碎能はハードグローブ粉碎機により、1190 μm ふるい下、590 μm ふるい上50gを粉碎し、粉碎産物中の74 μm ふるい下質量から算出する値である。一方、JIS 規格²⁾になっている粉碎仕事指数は、一定規格のミルにより、3360 μm ふるい下を見かけ容積で700 cm^3 を粉碎し、産物を適当な目開きのふるいで分級し、算出する値である。分級する目開きは規定されていないが、ボンドによれば、この仕事指数は、無限大の大きさの砕料を80%通過粒子径が100 μm になるまで粉碎するのに要する工業的粉碎仕事量と定義されているので、この付近の目開きが使われているようである³⁾。実際の所、粉碎のしやすさもしにくさも裏返せば同じことで、粉碎産物中の任意の粒子径以下の生成質量で決まるため両指数間の関係式が提案されている⁴⁻⁶⁾。ハードグローブ粉碎能が ASTM の規格となったのは1951年⁷⁾、仕事指数の測定法が JIS 規格になったのは1969年でいずれも20年以上前である。

その後、あらためて書くことではないが、焼結などの各種の粉体に関連するプロセスで扱われる粉体は、ますますファイン化の傾向にあり、定安した超微粒子製造技術の開発が急がれている。微粒子製造の一方法である粉碎技術もより一層微粉化へと研究が進められ、粉碎の重点は、サブミクロン粒子の製造へと移ってきている。このことは、砕料の被超微粉碎性を評価する必要があるこ

とを示している。

粉碎仕事量を求めるための比例係数であるボンドの仕事指数は、ある砕料に対しては一定であるべきものと考えられるが、ボンド自身も認めている⁸⁾ように、粒子径によって変化することが指摘されている⁹⁾。一般に、粉碎に要するエネルギーあるいは粉碎抵抗は粒子径の減少とともに増大することが知られており、加えて粒子径が10 μm 前後を境にして破壊の形態が変わり、その変り具合も砕料の種類によって異なることが報告されている¹⁰⁾。以上のことから推測できるように、分級サイズが数10 μm である従来の試験法により砕料の被微粉碎性、超微粉碎性を予測することは困難である。先に述べたボンドの仕事指数の測定には、分級サイズの規定がないので、極端に小さくして1 μm とすることもできるが、供給試料の最大粒子径が3360 μm であり、粉碎比があまりにも大きくなり正確な被微粉碎性の測定は不可能のように思われる。近年、超微粒子の需要が高まっていることを考え合せ、新しく砕料の被超微粉碎性測定法の規格化が必要のように思える。ここでは、1 μm 以下の粒子を超微粒子¹¹⁾と定義し、規格化に際し考慮すべき内容について考察したい。

測定法とその結果の評価に
考慮すべき項目

1. 測定用粉碎機の選定

測定試験中、砕料が分散状態に置かれているか、凝集状態にあるかによって粉碎性が異なり粒子径の減少とともにその差が大きくなる。さらに砕料の物性の違いがその異り方に影響してくる。超微粉碎には砕料を分散状態に保つことが有効であるため、それに近くなる粉碎機、粉碎条件の設定が必要である。

2. 測定用試料の作製と粒子径

試料作りの簡素化には粒子径は大きいほうが都合が良

* 山形大学工学部化学工学科
(〒992 米沢市城南4-3-16)
Tel (0238) 22-5181 (内線 285)

いが、サブミクロン粒子の生成量を多くし測定精度を上げるためには小さくする必要がある。石炭のように多成分からなる砕料や単成分砕料でも粒子径を小さくすると試料の作製法の違いが粉碎性に影響する。そのため、試料の履歴を考慮する必要があるためで試料の作製方法を規定しなくてはならない。

3. 単位質量当りの仕事量

当然のことであり、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子を単位質量得るのに要する仕事量 $[\text{J/kg}]$ の測定。測定用試料の下限粒子径を $1\mu\text{m}$ とすることは無理であるので、ここでは特に試験後の $1\mu\text{m}$ 以下の粒子を粉碎産物と定義する。

4. メディアン径あるいは比表面積の測定

$[\text{J/kg}]$ が一定でも砕料の種類により破壊形態が異なる場合、粉碎産物の粒子径分布に差がでてくる。メディアン径あるいは比表面積を測定し産物全体の細さの表示が必要である。

5. 粒子径分布のシャープさの表示

全体の細さのほかに粒子径分布の広がり の表示も必要と思われる。例えば、 x_{20}/x_{80} あるいは $[dQ(x)/dx]_{x_{50}}$ を算出する。ただし、 x_{20} 、 x_{50} 、 x_{80} はそれぞれ20%、50%、80% 通過粒子径、 $Q(x)$ はふるい下積算分率である。

その前に必要なこと

ここでは、サブミクロン粒子の生成量をもって被超微粉碎性を評価するためミクロンオーダー以下の粒子径分布測定法の確立、規格が必要になる。粉体工学会では、1983年から第2回目の粒度測定グループ会を設立し、ミクロンオーダー以上の粉体を中心に総合的比較検討を行ってきた。そして1989年から東京大学の山本先生が世話人となり「サブミクロン粒度測定」グループ会が設立¹²⁾され、一人歩きをはじめたサブミクロン粒子の測定可能な装置の系統的、総合的評価が行われようとしている。近い将来その結論が期待できるので、ミクロンオーダー以下の粒子径分布測定規格用に利用が可能となる。

その前の前に必要なこと

粒子径分布測定用の各種の装置、原理の総合的評価のためには、標準試料を欠かすことができない。標準試料は球形であると都合が良く、化学的方法(気相、液相)により製造することになる。現在、球状で単分散超微粒子の合成が可能であり、また粒子形状のコントロールも

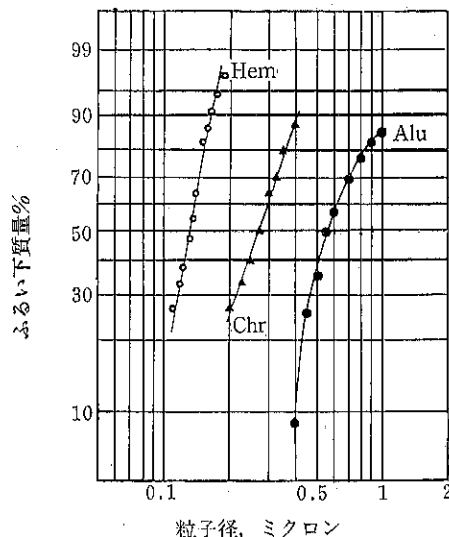


Fig. 1 合成した試料の Rosin-Rammler プロット (Hem=ヘマタイト, Chr=含水酸化クロム, Alu=含水酸化アルミニウム, 遠心沈降法により測定)

行われている。その1例として液相法で合成した粒子の粒子径分布を Fig. 1 に示した。

各種粉碎機の超微粉碎能力の比較

前述したように、粉碎技術はより一層微粉化へと研究が進められ、分級操作を組み入れた粉碎プロセス、新しい粉碎機の開発が行われている。砕料の被超微粉碎性を逆に置き換えれば、標準試料を粉碎することにより現在使用されている各種粉碎機の超微粉碎能力を評価することができる。しかし、多様化している超微粉碎機能力表示として前述の3、4、5の項目を測定して同じ土俵で競争するほかに以下のセールスポイントがあって良いのではないだろうか。

1. エネルギー効率が良い。
2. エネルギー効率では勝てないが単位時間当りの生成量が多い。
3. 同一粉碎機で大きい原料からサブミクロン粒子の製造が可能である。すなわち粉碎比が大きい。
4. 粉碎比は大きくとれないが1回のパスで(産物)/(原料)が大きい。すなわち大半がサブミクロンになる。
5. 粉碎機は並みであるが残りは分級機がカバーする。(この場合のエネルギー効率は分級機こみで計算する)
6. サブミクロン粒子の粒子径分布がシャープである。

7. 特殊物質の超微粉砕に適している。

8. エネルギー効率は悪いがメカノケミカル効果、変化が期待できる。

9. サブミクロン粒子の形状のコントロールに優れている。

ここ数年、超微粉砕について検討、実験を行っているが、超微粉砕には万能な粉砕機、一定の操作条件はなく、これまで以上に粉砕物性の変化に対応して粉砕機の種類、粉砕操作、プロセスを変える必要があるように思える。それゆえに超微粉砕の定義、一定の評価法を規定するのは不合理であり、また必要ないのかもしれない。しかし、これから多く出されるであろう超微粉砕結果の比較、検討、整理、またこれらの結果を用いての新しい粉砕機、プロセスの開発のために何らかの規格、表示様式があっても良いような気がする。以上のような考えでこれを書かせていただいた。

参 考 文 献

- 1) 松居国夫：化学工学，35，268 (1971)
- 2) JIS M4002 (1969)
- 3) セメント協会：粉砕専門委員会報告，S-7，(1972)
- 4) Bond, F. C.: British Chemical Engineering, 6, 378 (1961)
- 5) 石原 透：日本鉱業会誌，81，1064 (1965)
- 6) 松居国夫他4名：材料，20，796 (1971)
- 7) 粉体工学会編：粉体工学用語辞典，p. 298 (1981)
- 8) Bond, F. C.: Mining Engineering, May, 484 (1952)
- 9) Smith, R. W. et. al: Trans. Amer. Inst. Min. (Metall) Engrs., 241, 91 (1968)
- 10) 八嶋三郎：昭和63年度資源・素材関係学会合同秋期大会，分科研究会資料，T, p. 1 (1988)
- 11) 前出7)，p. 237
- 12) 粉体工学会誌，1989年5月号，p. 390
- 13) 佐々木弘：資源・素材学会誌，105，66 (1989)

特許一言メモ No.106

—TI の IC 特許，30年ぶりに成立—

米国 TI 社（テキサスインスツルメンツ社）が日本に特許出願していた IC 製造の基本技術（キルビー特許）が，30年ぶりに成立する見通しとなった。日本のメーカー各社の異議申立てを特許庁が最近すべて却下したためで，平成元年末にも成立する。

キルビー特許は，半導体ウエハーに電子回路を焼付けの際，IC に必要な2種類の素子を同一表面上に作る基本的技術。IC の原理ともいえ，TI の技術者となったキルビー氏が1958年に考案，1960年（昭和35年）に日本に出願した。当時，特許庁では国内産業保護の立場からこれを受け付けなかったため，TI は同特許の内容を分割し再出願していた。

今回成立するのは，その中の中核技術。米国など日本以外では1960年代に成立，有効期間はすでに切れている。現在の特許制度では出願から20年，公告から15年で満了になる。ところがキルビー特許は現在の特許制度の施行直前で，出願から20年という期限制約を受けない。特許庁は審査の結果，1986年11月（昭和61年）に今回の特許を公告した。特許成立後は汎用メモリーなど，国内で生産される IC 製品のすべてが2001年（平成13年）まで対象となる。1989年の日本の IC 生産額は2兆8千億円と推定，もし3%の技術使用料として，それだけでも約8百億円強に達するという。

（日経 平1.11.22 より）

（特許室）

固体有機化合物の自動酸化の アレニウス・パラメータについて

梁 華* 田中 達夫*
Hua Liang Tatsuo Tanaka

著者摘録

分子構造が既知である固体有機化合物を用い、自然酸化に関するアレニウス・パラメータを測定し、化合物の構造との関連を調べた。一方、過去の文献で報告された自然発火を起こしやすい物質の自然酸化に関する活性化エネルギーと、頻度因子及び反応熱の積との間のいわゆる“補償効果”を定量的に確認した。

緒 言

著者らは皆て自然発火に関する一連の研究の中で、液体の有機化合物の自動酸化反応について文献に発表された多くの実験データを解析した結果、最も弱い C-H 結合解離エネルギーと連鎖成長反応の活性化エネルギー間に Polanyi 型の式が成り立つことを確認した。一方固体の酸化反応に関する実験データと基礎的知見はほとんど与えられていない。そこで、自動酸化におけるアレニウス・パラメータと分子構造の関係を求めるため、構造のよく判った固体の有機化合物につき、測定可能な限り低温で自動酸化反応速度を測定した。また、過去に報告された可燃性物質の実験データを用い、アレニウス・パラメータ間の関係を検討した。

1. 実験装置及び実験方法

実験は島津大秤量熱重量測定付加装置 TGA-31 を用いて行った。試料容器は、直径、高さともに 10mm の円筒状白金バスケットである。

試料には Aldrich Chemical Company, Incorporated 製の有機化合物を用いた。試料の状態は微細な結晶もしくは粉体である。試料を試料バスケットに入れ、反応管（加熱炉）内に吊下げ、反応管内のパージガスとして空

気を流した。反応管を一定の昇温速度であらかじめ設定した限界温度まで加熱し、温度による試料の質量変化を調べた。一種類の試料につき限界温度を変えて、同じ実験を数回繰り返した。自然酸化の条件を満足させるために、反応温度の設定は融点以下で、測定できる範囲内で可能な限り低い温度を用いた。

2. 実験結果の整理

上記の実験で得た各試料の温度による質量変化の記録から、ある温度での質量変化率を求めた。同一試料につき数種類の反応温度に対し質量変化率をアレニウスプロットすると、反応がほとんど起らない試料を除けば全部直線となった (Figs. 1, 2)。固体の場合、反応速度 k は Eq. (1) のようにアレニウスの 0 次反応と仮定できる。直線の勾配から活性化エネルギー E 、縦軸の切片から頻度因子 f を求めた。

$$k = f e^{-E/RT} \quad (1)$$

ここに、 T は反応温度、 R は気体定数である。

実験で反応管の昇温速度を変えると、データのアレニウスプロットから得られた直線は、勾配は同じであるが、切片は違ってくる。その一例を Fig. 2 に示す。昇温速度が大きいときの反応管内の測定温度と試料温度の差による誤差を避けるため、本報では統一して以後の実験をすべて 5°C/min の昇温速度で行った。

一方、反応管内を流すパージガスの流量による影響も検討した。実験のデータからその影響がないことが判

* 北海道大学工学部合成化学工学科
(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)
Tel. (011)716-2111 (内線 6590)

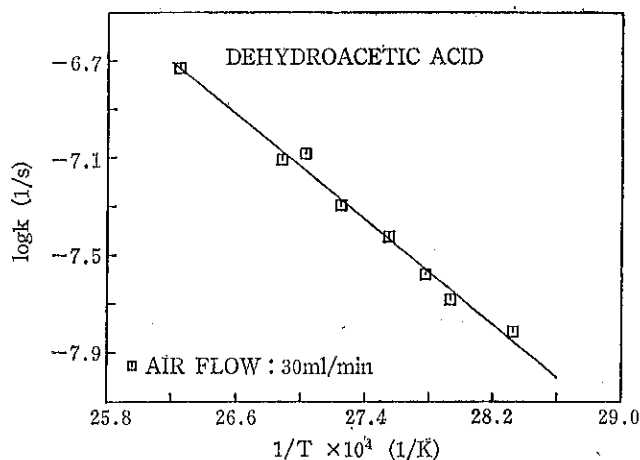


Fig. 1 Determination of activation energy and frequency factor

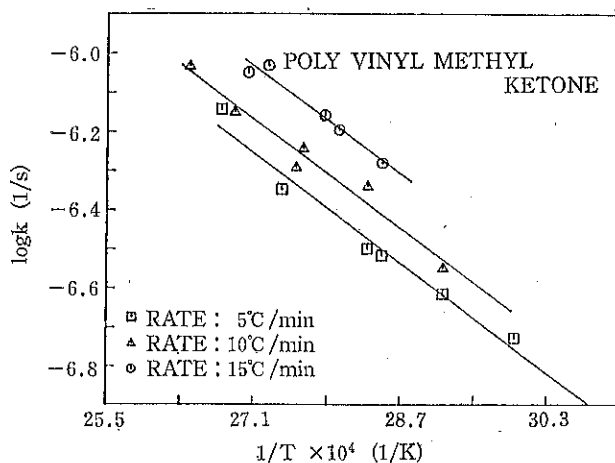


Fig. 2 Effect of heating rate on frequency factor in the experiment

り、空気の流量を 30ml/min に固定した。ゆえに昇温速度を 5°C/min、空気流量を 30ml/min に統一し、上記の実験方法で得られた活性化エネルギー E と頻度因子 f を Table 1 に整理した。Table 1 の他にも何種類かの有機化合物、例えば polyacetal, polyethylene, polyvinylformal 等についても実験を行ったが、これらの物質は融点以下では全然或はほとんど質量変化を示さなかった。

3. 考 察

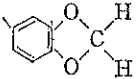
固体有機化合物の反応性について、実験結果から次のことが判った。構成原子に酸素がある有機化合物では低い外界温度でも容易に自動酸化が起る。飽和炭化水素は融点以下では自動酸化しない。不飽和炭化水素及び不飽

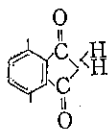
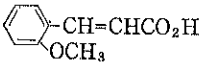
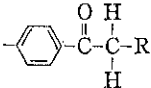
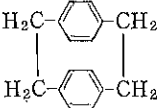
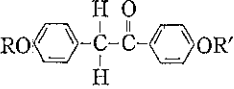
和結合がベンゼン環だけの芳香族炭化水素は融点以下で反応するのはごく少数である。ゆえに、本実験で測定できた試料の構造は、酸素が多く入っている有機化合物に偏らざるを得なかった。実際にも、自然発火を起こすものには構成原子に酸素を含む有機物質である場合が多い（例えば繊維、石炭など）。

Table 1 には、前報¹⁾と同じように、最も脱離しやすい水素の回りの構造に基づき固体有機化合物を分類した。ほとんどの化合物は、同じ構造であれば活性化エネルギーも同じである。C-H 結合解離エネルギーが報告されていないため、前報¹⁾と同じような Polanyi の関係は確認できない。一方、化合物の構造が違うので、Table 1 のデータは前報¹⁾の液体状態における自動酸化のデータと直接比較はできないが、実際の応用には役に

Table 1 Arrhenius Parameters for Autoxidation of Solid Organic Compounds

No.	Structure	Compound	E [kJ/mol]	log f [1/s]
1	$\text{HO}_2\text{CHC}=\text{C}(\text{R})\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$	2,4-hexadienoic acid	74	2.8
		mesaconic acid	72	1.8
2	$\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2-\text{R}$	syringic acid	78	1.6
		3,4,5-trimethoxybenzoic acid	71	1.2
3	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}$	3-benzoylpropionic acid	31	-3.7
		3-(4-methoxybenzoyl) propionic acid	34	-3.2
		4-benzoylbutyric acid	36	-2.5
4	$\text{(o, m, p)} \quad \text{(HO}_2\text{C)-C}_6\text{H}_4\text{-OC(R)-H}$	3,4-diethoxybenzoic acid	75	1.8
		4-dodecyloxybenzoic acid	81	3.7
		2-ethoxy-1-naphthoic acid	74	1.7
		4-ethoxybenzoic acid	92	3.0
5	$\text{H} \quad \text{R}-\text{C}-\text{R}' \quad \text{OH}$	mucic acid	64	-0.27
		poly vinyl alcohol	57	1.8
		meso-erythritol	53	-1.8
		2-adamantanol	55	0.32
		1,4-cyclohexanediol	52	0.022
6	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \\ \text{R} \end{array}$	5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione	62	1.5
		1,3-cyclopentandione	66	2.2
		5-methyl-1,3-cyclohexanedione	65	1.8
7	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \\ \text{R} \end{array}$	3,4-dihydro-2,2-dimethyl-4-oxo-2H-pyran-6-carboxylic acid	44	-2.0
8	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{C} \\ \\ \text{R}' \\ \text{R} \end{array}$	3,5-diacetyltetra hydropyran-2,4,6-trione	86	4.5
		2-methyl-1,3-cyclohexanedione	90	4.7
		2-methyl-1,3-cyclopentanedione	96	4.4
		dehydroacetic acid	103	7.4

No.	Structure	Compound	E [kJ/mol]	log f [1/s]
8		dimethyl-2,5-dioxo-1,4-cyclohexane-dicarboxylate	102	5.5
		2-adamantanone	80	4.6
		diethyl-1,4-cyclohexanedione-2,5-dicarboxylate	82	3.7
9	$\begin{array}{c} (o, m, p) \\ (R-) \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}'' \end{array} \end{array}$	4,4'-isopropylidene diphenol	40	-3.4
		4,4'-di-tert-butyl biphenyl	36	-2.9
		2,6-ditert-butyl naphthalene	45	-1.6
		$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetramethyl-1,4-benzenedimethanol	43	-1.6
10	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	adamantane	73	3.9
		dicyclohexyl-4,4'-diol	84	3.4
11	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	poly acrylic acid	58	0.12
		cis, cis, cis, cis-1,2,3,4-cyclopentane-tetracarboxylic acid	53	-1.1
12	$\begin{array}{c} (o, m, p) \\ (R-) \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$	2,6-dimethoxy naphthalene	65	1.2
		hexamethylbenzene	62	1.7
13	$\begin{array}{c} (o, m, p) \\ (R-) \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	2',5'-dihydroxy acetophenone	77	2.4
		2',4'-dihydroxy acetophenone	76	2.6
		1,4-diacetyl benzene	77	3.6
		2,4'-dihydroxy-3'-methyl acetophenone	74	2.4
		1,3,5-triacetyl benzene	73	2.2
14	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	pentaerythritol	107	4.3
		tripentaerythritol	122	7.1
15	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RO}-\text{C}-\text{OR}' \\ \\ \text{H} \end{array}$	paraformaldehyde	55	1.6
16		piperonylic acid	118	6.7

No.	Structure	Compound	E [kJ/mol]	log f [1/s]
17		2,3-dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-anthracenedione	123	8.3
18	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	D-tartaric acid	128	8.1
19		2-methoxy cinnamic acid	33	-2.0
20		4'-hydroxypropiophenone	70	1.2
21	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{H} \end{array}$	poly vinyl methyl ketone	33	-1.4
22		[2,2] paracyclophane	96	4.8
23		desoxyanisoin	29	-3.6

立つ。すなわち、自然発火を予測する場合、問題の物質の主要な構成成分を調べ、これらの成分が **Table 1** の中にあるか、或は構造の同じ物があれば、そのアレニウス・パラメータを表から直接評価もしくは推測し、安全側からその中で最も反応性の大きい成分を基準にして自然発火の可能性を考慮すればよい^{2),3)}。 **Table 1** における有機化合物の構造は現段階では約20種類があり、今後補足される可能性もある。

4. アレニウス・パラメータ間に成り立つ補償効果

活性化エネルギー E と頻度因子 f の間にある種の補償効果があると言われるが、定量的な関係については未解決である。さて過去の文献^{4)~7)}は、石炭、繊維、ニトロ化合物など、自然発火の危険を持つ物質について、関連するアレニウス・パラメータを報告しているが、それらは発熱量の測定から求めたもので、頻度因子 f の代

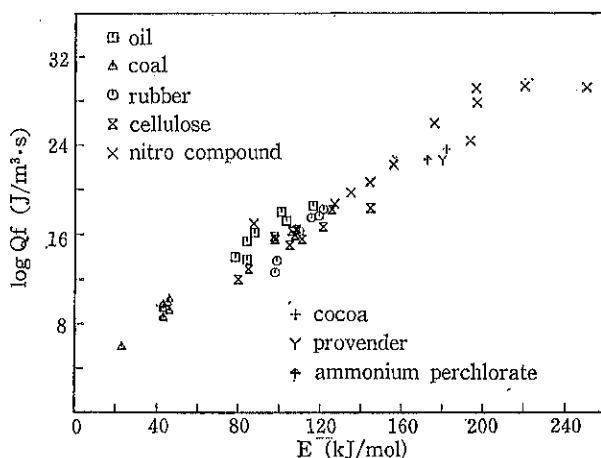


Fig. 3 Relation between E and Qf

わりに f と反応熱 Q の積 Qf として報告したものがほとんどである。 E と Qf の間に補償効果があるかどうかを確認するために、上記の諸物質について E に対し $\log_{10} Qf$ をプロットした。 Fig. 3 から、 E と $\log_{10} Qf$ の間に直線関係が成り立つことが判る。これらの物質には主にゴム類、オイル類、石炭、繊維類とニトロ化合物が含まれ、活性化エネルギーも20から 200kJ/mol まで分布している。自然発火を予測する場合、少なくとも Fig. 3 に含まれた物質と同種類のものについては、 E から Qf (もしくはその反対) が予測できる。また前節で述べたように、 E の予測には Table 1 が役立つ。

5. Table 1 と Fig. 3 の関係

Table 1 と Fig. 3 の関連について検討してみる。本実験 (Table 1) はゴム類、ニトロ化合物について測定しなかったが、 Fig. 3 ではニトロ化合物は非常に大きな活性化エネルギーを持ち、同時に Qf も著しく大きい。このような化合物は常温では安全であるが、ある温度を越えると、非常に大きな反応速度を持ち、自然発火の場合では非常に大きな破壊力となる。セルロース類は 100kJ/mol 前後の活性化エネルギーを持ち、 Table 1 の構造 14 番から、酸化反応は主にセルロース内の側鎖 RC (OH) H-H で起ることが推測される。一方 Fig. 3 では石炭の活性化エネルギーは 40kJ/mol 以下である。 Table 1 にこの活性化エネルギーに相当する構造は No. 3, 9, 19, 21, 23がある。石炭の構造は非常に複雑で、多くのモデルが提出されたが、最も近いと言われるものの⁹⁾を参考にすると、No. 3, 9, 21 と同じ構造があり、これらが酸化反応の主役を果たすと思われる。

結 言

本実験は分子構造が既知である固体有機化合物を用い、自然酸化に関するアレニウス・パラメータを測定し表示した。最も脱離しやすい水素の回りの構造に基づき有機化合物を分類した結果、ほとんどの化合物は、構造が同じであれば活性化エネルギーも同じであることが判った。ゆえに、危険物質の主要構造に関する活性化エネルギーを同表から直接探し出すか、もしくは推測することにより、安全側から最も反応性の大きい成分を基準にして自然発火の評価が可能になる。反対に危険物質の活性化エネルギーが判る場合、同表を用いてどの化合物、もしくはどの構造が最も危険であるかをある程度推定できる。

一方、過去の文献で報告された自然発火しやすい危険物質の自動酸化に関するアレニウス・パラメータについては、活性化エネルギーは頻度因子と反応熱の積に対し“補償効果”があることを確認し、その関係を定量的に求めた。これによって危険物質の自動酸化反応の速度定数や発熱速度の予測はかなり容易になり、従って自然発火の定量的な予測が可能となった。

Nomenclature

E : activation energy of reaction rate	[kJ/mol]
f : frequency factor of reaction rate	[1/s]
k : rate constant of reaction	[1/s]
Q : heat of reaction	[J/kg]
R : universal gas constant	[J/mol·K]
T : temperature	[K]

参 考 文 献

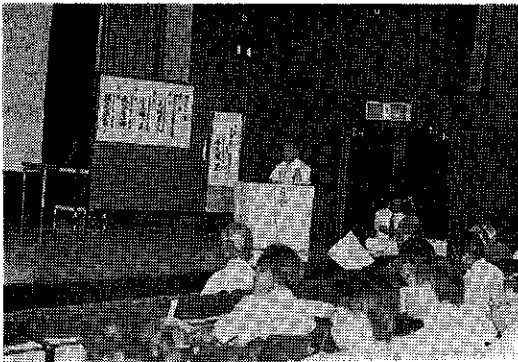
- 1) Liang, H. and Tanaka, T : Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 2232 (1988)
- 2) Liang, H. and Tanaka, T : Kagaku Kogaku Ronbunshu, **13**, 63 (1987)
- 3) Liang, H. and Tanaka, T : J. Soc Powder Technol., Japan, **27**, 23 (1990)
- 4) Bowes, P. C. and Townshend, S. E. : Brit. J. Appl. Phys., **13**, 105 (1962)
- 5) Gross, D. and Robertson, A. F. : J. Res. Nat. Bur. Standards, **61**, 413 (1958)
- 6) Iki, S. and Higuchi, K. : Nihon Kogyo Kaishi, **89**, 1025 (1973)
- 7) Rogers, R. S. : Thermochemica Acta, **11**, 131 (1975)
- 8) Shinn, J. H. : Fuel, **63**, 1187 (1984)

豆ニュース

—第23回 粉体工学に関する講演討論会—

平成元年8月23日(水), 恒例の粉体技術談話会主催「粉体工学に関する講演討論会」が23回目を迎え大阪科学技術センター8F大ホールで開催され, 250名を越える出席者のもと, 熱気あふれる講演と討論が進められた。

今回は近年特に注目を集めている新素材にスポットを当て, 「新素材製造プロセスにおける粉体工学」をメインテーマに, 次のプログラムに従って, 2セッション5講演が行われた。内容については本誌特集(107頁~149頁)を参照いただきたい。



プ ロ グ ラ ム

開 会 挨 拶

粉体技術談話会 会長

岡山理科大学 教授 吉岡 直哉氏

セッション1「新素材開発への応用技術」

司 会 名古屋大学 教授 神保 元二氏

講演「材料制御のための粉体物性の制御」

—超電導材料の例など—

東京大学 教授 小宮山 宏氏

講演「メカノフュージョンの新素材開発への応用」

—超電導材料, 金属・セラミックス複

合素材など—

ホソカワミクロン㈱ 内藤 牧男氏

セッション2「固相反応による粉体製造技術」

司 会 前京都工芸繊維大 教授 荒川 正文氏

講演「アモルファス相からの結晶性微粒子の生

成とその応用」

京都大学化学研究所 教授 小久保 正氏

講演「メカニカルアロイングによるアモルファ

ス粉の形成過程」

名古屋大学 教授 水谷宇一郎氏

休 憩

講演「高温流動層による複合粒子の製造」

東京農工大 助教授 堀尾 正嗣氏

閉 会 挨 拶

粉体技術談話会 副会長

ホソカワミクロン㈱ 社長 細川 益男氏

粉体の表面改質による粒子設計と粒子界面制御

Particulate design and particulate interface control
technology by powder surface modification

本田 宏隆* 小石 眞純*
Hirotaka Honda Masumi Koishi

1. はじめに

粉体の表面改質技術には、様々なものが知られている。(1)コーティングによる改質、(2)トボケミカルな改質、(3)メカノケミカルな改質、(4)カプセル化による改質、(5)高エネルギー利用による改質、(6)沈澱反応による改質に大きく分類される (Fig. 1)。コーティングによる改質は、界面活性剤、高分子、無機物、有機物などの利用による手法、トボケミカルな改質は、場所化学的な、すなわち、in situ な手法である。粒子表面の官能基などを利用し、フリーラジカル反応、エステル化反応、カップリング反応などを利用する。メカノケミカルな改質は、粉砕、摩砕、摩擦、接触などによる表面活性を利用するものである。カプセル化による改質は、粒子表面に被膜を形成させる方法である。いわゆる、マイクロカプセルの製法に相当する。高エネルギー利用による改質は、コ

ロナ放電、紫外線、プラズマ、放射線などを利用する方法である。沈澱反応による改質は、工業的に広く用いられており、二酸化チタンやアルミナなどの表面処理が行われている。

これらの技術の目的は、材料の高機能化・多機能化にある。その技術の対象物として粉体は、「集合体としての扱い」から「個体としての扱い」を受けるようになったといっても過言ではなからう。すなわち、「粉体」と「微粒子」が区別されるようになった。一般に、粉体は集合を、粒子は個体を意味している。以後、粉体という用語を「限定された空間における微細な粒子の集合」と定義して用いる。容器などで限定されない空間に存在する微粒子は、工学的対象にはなじまないのでここでは除外しておく。言うなれば、砂漠に広がる砂は工学的意味での粉体ではない。広がっている領域が限定できて、はじめて粉体として、工学的取扱が可能となる。

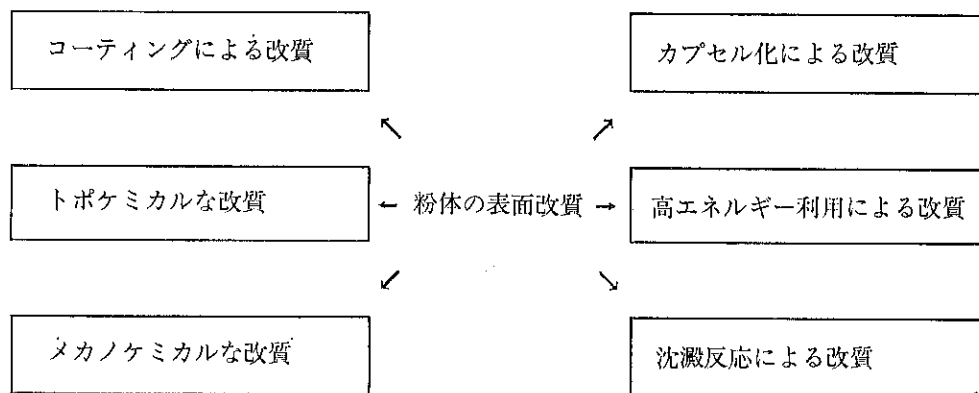


Fig. 1 粉体の表面改質技法の分類

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

このような粉体と粒子との区別は、粉体工学を「粒子の集合としての挙動」と「粒子個体としての挙動」の2つの面から捉えようとする試みの現れであり、それはマクロ的視野とミクロ的視野と言うこともできる。このことは粉体工学の大きな流れが、超微粒子と複合微粒子の研究へと進んでいることにも、その因を見ることができ

る。さらに、現在の粉体工学は、「粉体挙動の研究」から、「粉体挙動の制御の研究」へ重点が置かれるようになってきている。

この粉体に対する概念および研究の変化の先には、「粉体としての性質」と「粒子としての性質」の架け橋になるものの存在を明らかにしなければならない。その関門を通過できて初めて「粉体」あるいは「粒子」を工学的に制御することが可能となる。その避けて通れない関門としては「界面」が考えられる。

すなわち、「粉体としての性質」と「粒子としての性質」の架け橋として、あるいはそれらを制御するために避けて通れない関門としての「界面」あるいは「表面」

が存在している。

粉体の研究では、集合体としての粉体から、個体としての微粒子へ、そして粒子界面に着目することが要求されつつあると言える。キーワードは、「微粒子設計 (fine particulate design)」と、それを支える「粒子界面制御技術 (Particulate interface control technology)」である。

2. 粒子および粉体性質と挙動

粉体および粒子を把握するためには、大きさ(粒子径)による分類が必要となる。ここでは、化学的・物理的性質を基準とする観点より、粒子を分類する (Fig. 2)。

まず、粉体の物理的な挙動の変化点として、臨界粒子径がある。これを基準として、粗大粒子と微粒子に分類する。

次に、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下になると、物質の定性的物性の変化は無視できなくなり、化学的性質の異なる点が現れる。超微粒子と言われる領域である。粗大粒子、微粒子の領域では物質個々の定性的性質の変化と言うよ

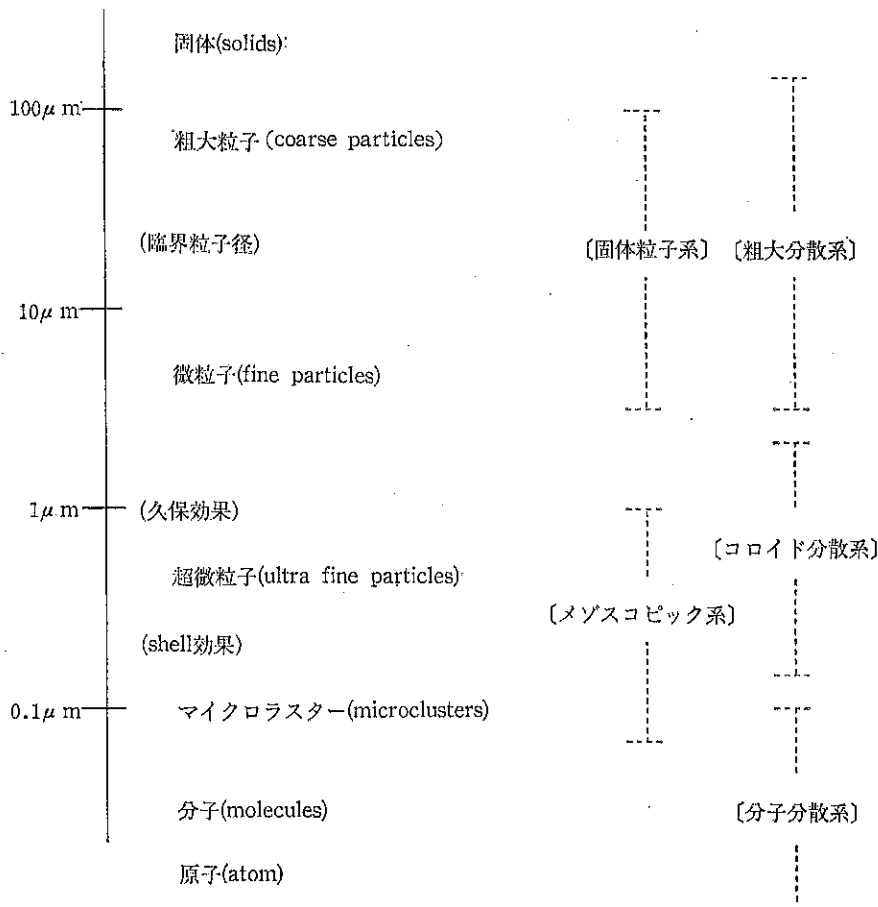


Fig. 2 物理的・化学的性質の違いによる粒子の分類

り、集合体としての性質、すなわち固体としての性質ではなく粉体としての性質が変化している。微粒子および粗大粒子の物理化学的性質は、固体粒子と見なせる。それに対して、固体の分割片にして $1\mu\text{m}$ 以下、原子数にして 10^5 個程度の超微粒子では、バルク状態では電子の量子状態のエネルギーが連続的であったものが、バラバラの値を取り、電子の波動の干渉に由来する量子効果、たとえば金属電子比熱およびスピン常磁性の異常などが現われる。いわゆる久保効果が発生する。

そして、最近では $0.1\text{--}0.2\mu\text{m}$ 以下の領域がマイクロクラスター (microcluster) として注目を集めている。原子数にして数10個から1,000個程度の領域では、粒子のエネルギーを超微粒子領域よりもっと厳密に考慮しなければならない。

超微粒子、マイクロクラスター、そして分子と粒子径が小さくなるにつれて、粒子というより量子としての性質が強く現われる。

粒子を固体として捉えるためには、粒子を単に1つずつで見るというだけでなく、粗大粒子、微粒子、超微粒子、マイクロクラスターに見られるように、その大きさと物理的・化学的性質も異なることを認識しなければならない。

以上の点を踏まえて、粉体および微粒子の概念を明確にし、微粒子設計や粒子界面制御に発展させるには、ミクロとマクロと言った2元での捉え方だけでは不十分であることに気が付く。

「木を見て森を見ず」に例えれば、諺通り木と森の両方を見るだけでも不十分で、木と森をつなぐものも見なければならない。森の中の水の流れや日の光など、部分と全体に密接に関係する現象を見る必要がある。それらによって、様々な現象を設計・制御することが可能になる。

具体的には、粉体と微粒子をつなぐものとして、先に述べた「界面」と「分散状態」がある。

分散状態は、粗大分散系、コロイド分散系、分子分散系に分けられる。粒子径では粗大分散系に微粒子、コロイド分散系に超微粒子、分子分散系にマイクロクラスターや分子が相当する。

各分散系には、粉体としての粒子ばかりでなく、エマルション、マイクロエマルション、サスペンション、ゾル、ゲル、分子コロイド、会合コロイド、ミセル、逆ミセル、さらには紫外線、赤外線、プラズマ、電子線、放射線なども分類される。

すなわち、粒子および粉体の制御には、粒子径および粒度分布に依存した粒子そのものの物性、粒子の分布、および粒子間の相互作用といった分散状態が密接に関与

している。こういった大きさに依存し生じる外的因子に対する現象を表わす概念を、すなわち動的な分散状態と言える概念を、ここでは次元 (dimension) と呼ぶことにする。この概念により、固相、気相、液相での粒子状態を認識でき、粒子工学を、再び粉体工学に適用することができる。

すなわち、粒子としての性質と粉体としての性質を把握するためには、まず粒子径、粒度分布と粒子の存在する分布状態 (狭い意味での分散状態) や粒子間の相互作用などを把握することが必要である。そして、それを設計に活用するには、さらに界面制御の技術が要求される。

3. 微粒子設計と粒子界面制御

高機能性・多機能性あるいは新機能性を有する粒子を設計するにあたり、必要となる着眼ポイントをまとめると、粒子素材固有の(1)機能 (性能)、(2)形態 (形相)、(3)分散状態、(4)次元、(5)界面物性、(6)物質物性の6つが挙げられる (Table 1)。

Table 1 粒子素材の着眼ポイント

1 機 能	有効な性質と無効な性質を明らかにする
2 形 態 (形 相)	粒子の形 球形、異形、多孔体など
3 デイメンジョン	粒子の大きさ 粒径の分子、コロイド、粗大粒子といった次元
4 分 散 状 態	粒子の固相、液相、気相での状態
5 表 面 物 性	表面の官能基、反応性
6 物 質 物 性	比重、融点、ガラス転移点、帯電性 (帯電序列)

機能とは、たとえばその粒子の持つ紫外線カット能や隠ぺい力、薬物の場合では薬効といった性能を意味する。形態は文字通り粒子の形で、球状、板状、針状あるいはスポンジ状などが相当する。分散状態とは、ある条件下での静的な分布であり、次元とは先に述べた通り、ある条件に対する動的な相互作用までも考慮した分布である。界面物性は、界面の清浄度すなわち純粋表面 (pure surface)、清浄表面 (clean surface)、清浄一般表面 (technically clean surface)、一般表面 (technical surface) と、平滑面 (smooth surface)、粗面 (rough surface) と言ったような分類と粒子の表面か

ら内部に深くなるにつれて、極表面層、表面層、界面層と分類させる各層での官能基の存在の有無や結晶構造などの性質である。物質物性は、バルク状態としての融点、ガラス転移点といった物理化学的な性質を意味している。

以上の6つの内、微粒子の設計手段を屈指できるのが界面物性である。「界面を如何に制御するか」が「粒子設計」には重要になる。その界面制御によって実現させようとする機能の一覧を示しておく (Table 2)。

以上のような分類とその分析技術と改質技術とが、粒子の表面制御に活かされるとき、様々な粒子設計技術も有機的に複合・調和し、粒子設計が体系付けられると考える。これまで述べてきたキーワードの関連を Fig. 3 に示しておく。

4. 粒子界面制御とメカノケミストリー

ここでは、メカノケミカル現象による表面改質、言い換えればメカノケミストリーによる界面制御についての考え方を述べることにする。

メカノケミカル (mechanochemical) という用語は、(1)筋肉のような機械的エネルギーと化学的エネルギーの変換、(2)摩擦や接触などの機械的エネルギーによる物質の物理化学的諸性質の変化、そして(3)それら諸性質の変化にともなう周囲との相互作用を意味している。

表面改質では、(2)、(3)の意味で用いられることが多い。粒子径の異なる2種粉体の混合により形成される、小粒子が大粒子表面に付着した interactive mixture (あるいは ordered mixture) では、主に摩擦・接触による帯電が付着の要因となっている。さらに、単なる混

Table 2 表面機能の分類

単純機能

- ① 電気・電子機能
 - a) 電子移動機能：電導性、絶縁性、半導体性、誘電性、帯電性などの機能
 - b) 変換性：光電、圧電、熱電変換などの機能
- ② 磁気機能
- ③ 光機能：発光、透過、散乱、吸収、干渉などの機能
- ④ 音機能：吸音、反射、干渉などの機能
- ⑤ 熱機能：耐熱、防炎などの機能
- ⑥ メカニカル機能：摩耗、硬度、粘弾性、潤滑などの機能
- ⑦ ケミカル機能：耐食、触媒、イオン交換、吸着、化学反応などの機能
- ⑧ 物質移動機能：透過、拡散、保有、放散などの機能
- ⑨ 生体機能：生体適性、生化学反応性、耐細菌繁殖性、生体感覚性などの機能
- ⑩ 形態機能

a) マクロ機能凹凸、造形など

b) ミクロ機能：滑面、粗面、細孔、結晶形態などの機能

複合機能

- ① 接着機能
 - a) 接着性：機械的、化学的、電気的などの機能
 - b) 粘着性
 - c) はく離性
- ② センサ機能：感湿度、感イオン、感熱、感汚染、感圧、感電磁波などの機能
- ③ 情報機能
 - a) 印写機能：写真、印刷、複写などの機能
 - b) 電子回路機能
 - c) メモリ機能
- ④ 色調機能：染色、光反射、光拡散などの機能
- ⑤ 表面維持機能：耐食、耐変色、耐候、き裂、耐汚染、防水・防どん、耐薬品、耐摩耗、耐焼き付き、寸法安定、耐付着、耐炎などの機能

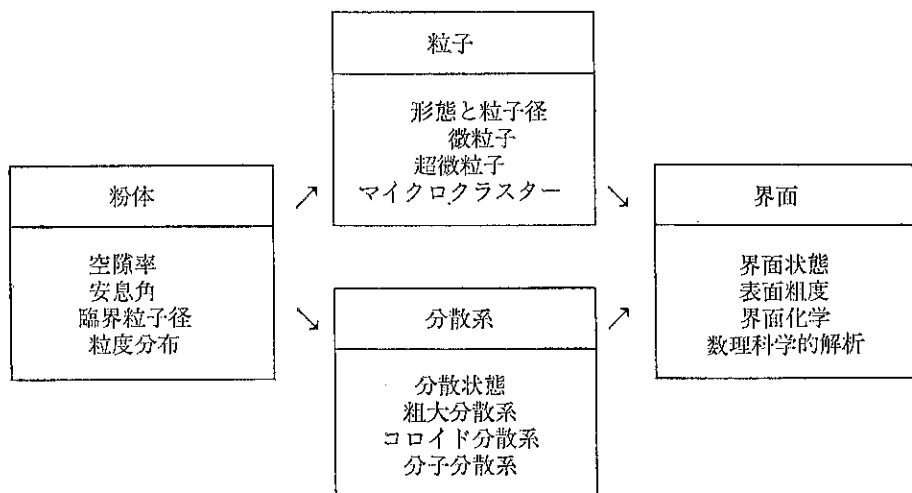


Fig. 3 粒子設計のためのキャラクタリゼーション

合状態の一つとしてだけでなく、小粒子が部分融解して形成するカプセル化や大粒子表面に小粒子が埋入し、かつ単粒子状に分布する複合化なども行われている (Fig. 4).

界面制御と言う観点からは、interactive mixture の形成過程では帯電機構の解明を、そしてそれに連なる界面の制御技術の構築と解明が要求される。

ところで、メカノケミカルな現象は、その名の通りケミカルな現象を生み出す。言い換えれば、機械的エネルギーは界面化学反応の起点とも成り得る。

したがって、ケミカルな反応を起こす下地としての界面を用意すれば、メカノ効果を最大限利用できるであろう。メカノケミストリーをケミストリーの観点から見つめるとき、そこに界面化学を導入すれば、界面制限技術として粒子設計を構築できる。

粒子設計技術としてのメカノケミカル現象による粒子複合化は、第1段階として素材の組み合わせ、第2段階では組み合わせて得られる粒子形態の制御、そして第3段階は界面現象の利用へと進むと考える。特に、第3段階に進むためには、機械的エネルギーによる界面で生じる

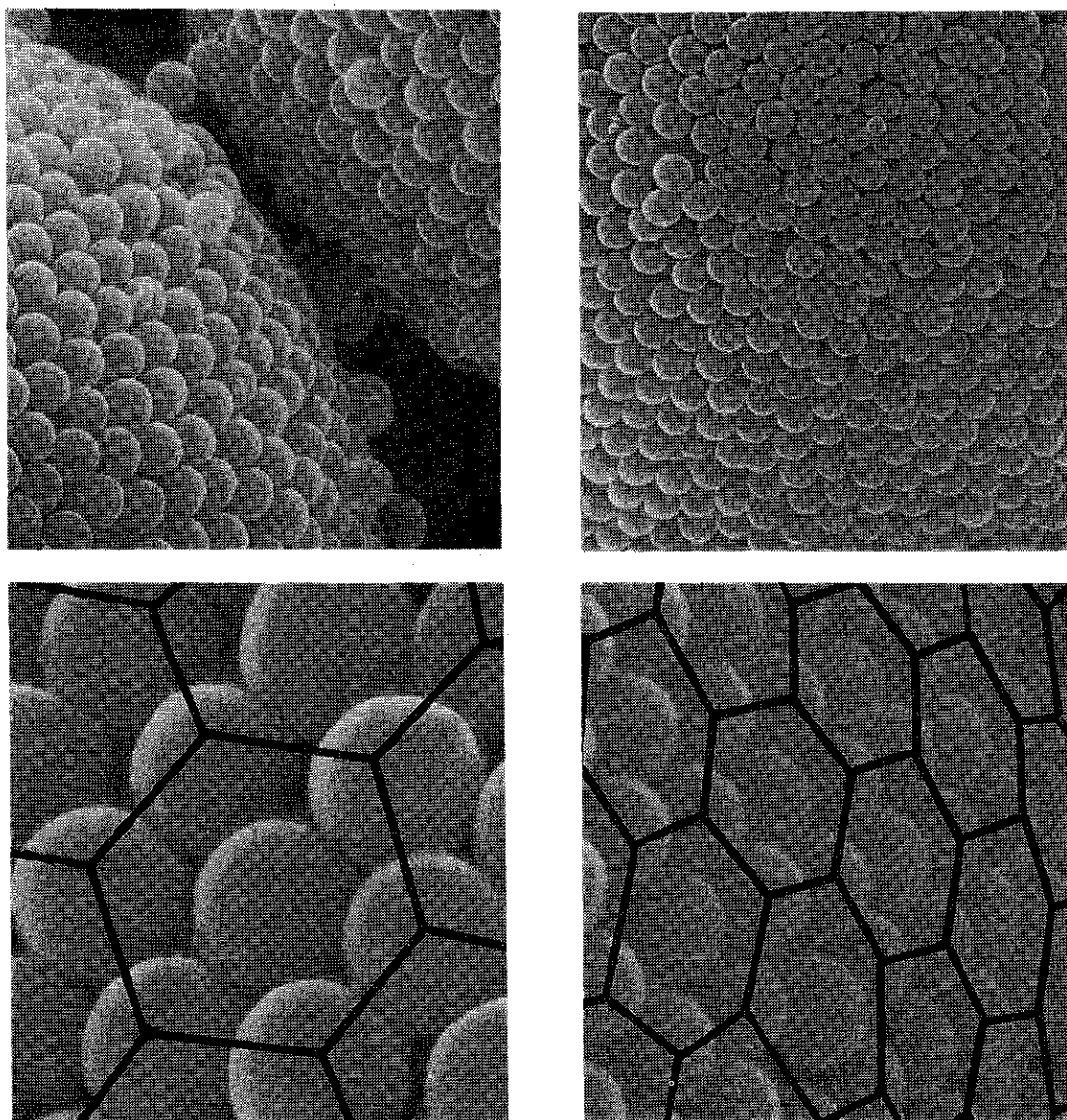


Fig. 4 高速気流中衝撃処理によるシリカ改質ナイロン12球

注：シリカ粒子は、ナイロン12球表面上にほぼ正六角形状に単層配列している。

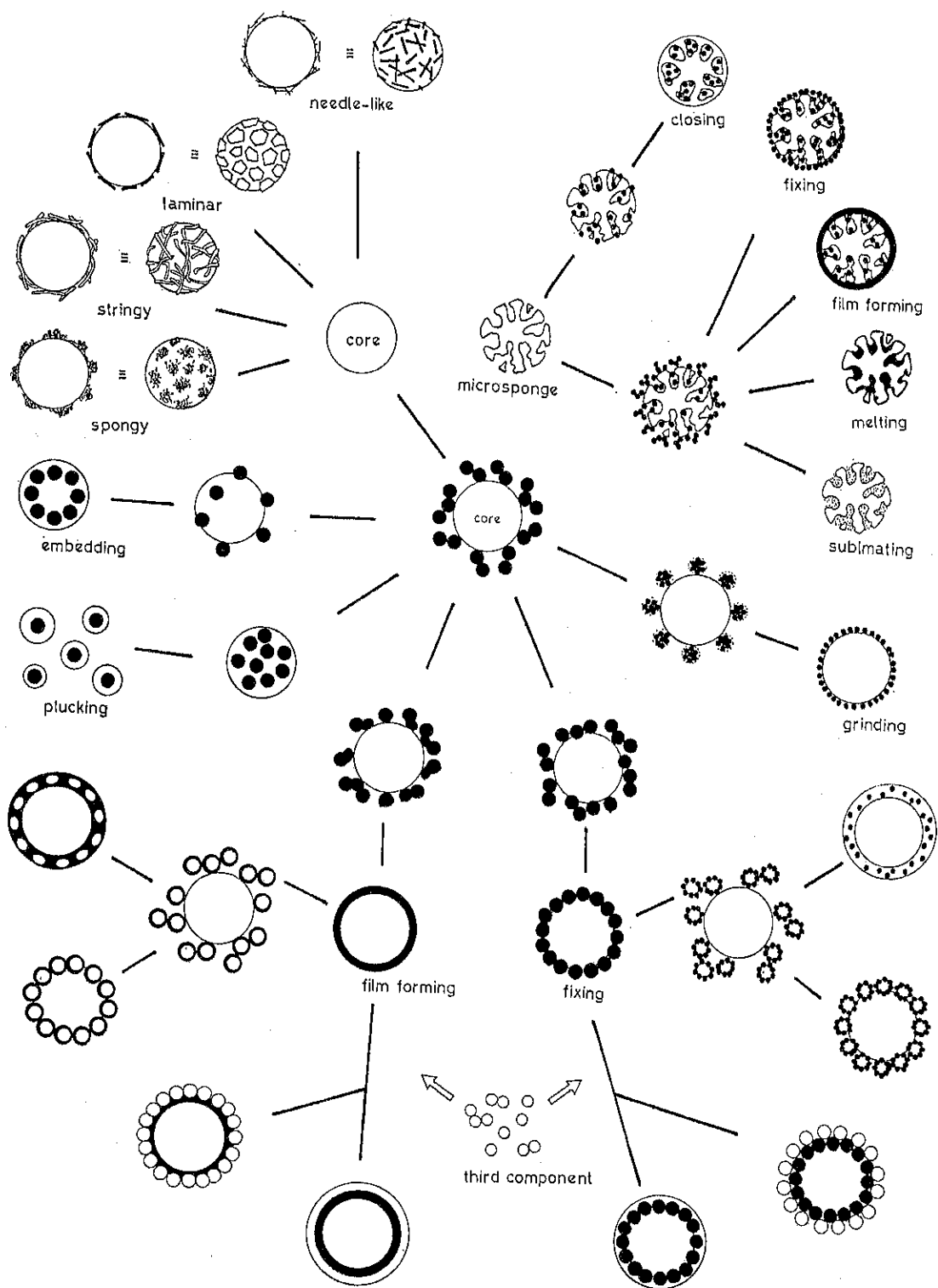


Fig. 5 粉体／粉体系における基本となる粒子複合化モデル

様々な現象あるいは界面固有の現象を解明し、さらに技術的に応用しなければ有効な技術として確立しない。

現在では、第2段階に相当する組合せによる様々な形態はほぼ明らかになったと言えるであろう。基本となるモデルを Fig. 5 に示しておく。この段階においては形態と機能をつなぐソフトウェア、着眼ポイントが重要となる。

第3段階は、粒子設計の新しい概念であるが、まだまだ弁証法的展開も可能である。

5. おわりに

微粒子設計に対する考え方として、「形態からのアプローチ」に続く、「粒子界面制御技術」について述べた。前者の「形態からのアプローチ」は、自然界の花粉、菌類など優れた機能の微粒子が例になる。

後者の「粒子界面制御技術」は、著者らの取り組んでいるメカノケミカル現象を利用した粉体の表面改質では、ケミカル現象を制御あるいは発生させるためのメカノに視点を置くことで、新しい展開を見せると考えている。

技術的には、粉体機器からの発想ではなく、粉体さらには界面からの発想である。すなわち、高機能化や複合化のために、粉体の組合せが重要なそして第1段階の発想である限り、対象となる粉体によって、粉体機器に特

殊性あるいは精密性を要求される。しかし、粉体を従来の観点に加えて、特にバルク状態とは異なる界面物性に注目したとき、ケミカル現象による界面制御のための機械的(メカノ)エネルギーの供給と言う点からは汎用性を持たせることが可能となる。

微粒子設計についての考えを展開したが、粉体領域での設計の方向性に対してのヒントになるのではないだろうか。

参考文献

- 1) 小石眞純編著: “微粒子設計”, 工業調査会, 1987
- 2) 小石眞純編: “超微粒子開発応用ハンドブック”, 榊サイエンスフォーラム, 1989
- 3) 精密工学会・表面改質に関する調査研究分科会編: “表面改質技術—ドライプロセスとその応用”, 日刊工業新聞社, 1988
- 4) 村川享男: “表面工学の系譜と構築”, 表面, Vol. 26, No. 1, 1-13 (1988). (Table 2の文献)
- 5) 久保輝一郎: “有機物のメカノケミストリー”, “無機物のメカノケミストリー”, 総合技術出版, 1986
- 6) ホソカワミクロン(株)粉体工学研究所: “メカノフュージョン”, 日刊工業新聞社, 1989
- 7) 本田宏隆, 小石眞純: “粉体の高機能化と表面改質”, 粉砕, No. 32, 98-108 (1987)

カルバマゼピン結晶多形の溶解挙動(2)

——溶解度，溶解速度測定と溶解熱，溶出熱，転移熱，転移温度，
溶解の活性化エネルギー——

Dissolution Behaviour of Carbamazepine Polymorphs

——Measurements of Solubility, Dissolution Rate and Heats of Solution,
Heats of Dissolution, Heats of Transition, Transition Temperatures,
and Activation Energies of Dissolution——

金庭 延慶*	涉 信敏*	大塚 誠*	市川 順一*
Nobuyoshi Kaneniwa	Nobutoshi Watari	Makoto Otsuka	Jun-ichi Ichikawa
山口 哲夫*	林 健児*	梅沢 修**	川上かつみ**
Tetsuo Yamaguchi	Kenji Hayashi	Osamu Umezawa	Katsumi Kawakami
浅海 博子**	鷺見 正宏***		
Hiroko Asami	Masahiro Sumi		

著者摘録

カルバマゼピン結晶多形，3種の無水物 (Form I, II, III) と1種の2水和物 (Form IV) の種々な温度に於ける溶解度および回転円盤法 (the rotating disk method) による初期溶解速度 (initial dissolution rate) が研究された。

3種の無水物はいずれも溶解過程において直ちに相転移 (phase transition) をおこして水和物となった。従って通常の平衡濃度法 (the conventional equilibrium concentration method) では溶解度は測定できないので，溶解過程での最高濃度を溶解度と仮定した。

溶解度測定の第2の方法は2水和物 (安定形) の実測された溶解度に回転円盤法で得られた無水物 (準安定形) と2水和物 (安定形) の初期溶解速度比を乗ずる方法である。第3の方法は溶解過程で相転移を起こすモデルを用いた水和物形成速度式から計算する方法である。

以上種々の温度に於ける溶解度，初期溶解速度，見掛け溶解速度定数のデータを分析して，溶解熱，溶出熱，溶解の活性化エネルギーを求めた。2水和物の溶解の活性化エネルギーは溶出熱と溶解熱の差として，見掛け溶解速度定数と温度のアルレ=アスプロットからも得た。

* 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

** 昭和大学病院薬剤部

*** 昭和大学歯科病院薬局

1 緒 言

我々は先にフェニルブタゾンおよびインドメタシン結晶多形を試料に溶解度，溶解速度を測定し，それらの溶解挙動を熱力学的に検討した^{1),2)}。これらの化合物は比較的溶解度が測定しやすかった。

今回試料としたカルバマゼピンの3種の結晶多形は水

溶解中では極めて不安定ですみやかに安定な2水和物に転移して平衡濃度法では溶解度を測定する事が極めて困難であった。そこで平衡濃度法を含めて溶解度を種々な方法で求めて、得られた溶解度を用いて溶解熱を、また溶解速度を測定し溶解熱を得て、それらを比較検討したところ興味ある結果が得られたので報告する。

2 実験の部

試料：カルバマゼピン (CBZ) はデグレートール原末 (日本チバガイギー株式会社) Lot No. 102777を使用した。結晶多形および水和物の調製法、同定法は前報記載の通りである。

水分含量の測定：Type MK-S (京都電子工業製) による Karl-Fischer 水分定量法で水分含量を測定した。

光学顕微鏡写真の撮影：オリンパス顕微鏡および顕微鏡用カメラ Olympus PM-6 により×150で光学顕微鏡写真を撮影した。

比重測定：エアピクノメーター (東芝ベックマン製, 930型) を用い比重を測定した。

溶解度、溶解速度の測定：次の方法のほか一部前報記載の方法で行った。平衡濃度法による溶解度測定。内容量 200 ml の溶出試験器に 100 ml の再蒸留水を入れ、温度 10~50°C (±0.02°C) とし4枚羽根プロペラ、回転数 200 rpm (±10 rpm) で撹拌した。この液 0.7 ml を経時的に採取し、0.45 μm ミリポアフィルター (HAWP 1300) でろ過、希釈後、波長 285 μm の吸光度を日立 139型 UV-VIS Spectrophotometer で測定し濃度を求めた。回転円盤法による溶解速度の測定。試料約 500 mg を約 2 ton/cni² で直径 20 mm の IR 打錠機で圧縮製錠した。製錠時多形転移の起こらないことを粉末X線回折測定により確認した。溶出試験器を用い温度 10~50°C (±0.02°C) で測定した。溶解度は等間隔法の場合、Form I, IV について 600rpm (±10rpm) で10分間隔でサンプリング、90分間濃度を測定した。溶解速度は各多形について、回転数 100~700 rpm (±10 rpm) で2分間隔でサンプリング、直ちに蒸留水補充、20分後まで濃度を測定した。分散法による溶解度、溶解速度の測定。分級可能な Form I について、Powder Tester PT-D 型 (ホソカワミクロン製) 使用、1分間振動分級し粒径 230 μm を試料とした。溶出試験器、4枚羽根のプロペラ付撹拌棒を使用、再蒸留水 150 ml、回転数 200~500 rpm (±10 rpm) で、溶解度は等間隔法に準じ6分間隔で48分後までサンプリングを続け、溶解速度は15秒間隔で2分間サンプリングし濃度を測定した。

3 結果および考察

3-1 溶解度の測定

3-1a 平衡濃度法³⁾

Fig. 1 に CBZ 結晶多形 Form I, II, III および2水和物 Form IV の種々の温度での溶解プロファイルを示した。Form IV は溶解開始後15分程で平衡濃度に達したが、他の3種は一旦最高濃度に達した後 Form II, III, I の順に速やかに濃度の減少がみられた。水和物への転移がはやく溶解度測定は困難であった。一応最高濃度を溶解度とした。

3-1b 回転円盤法での等間隔法による溶解度⁴⁾

溶解速度測定の回転円盤法では、時間 t_1 に於ける濃度を C_1 、 Δ を一定時間として時間 $t_1 + \Delta$ に於ける濃度を C_2 とする、Noyes-Whitney の Eq. (1) により濃度は、

$$dC/dt = k(C_s - C) \quad (1)$$

$$C_1 = C_0 \{1 - \exp(-kt_1)\} \quad (2)$$

$$C_2 = C_1 \exp(-k\Delta) + C_0 \{1 - \exp(-k\Delta)\} \quad (3)$$

となる。 k は溶解速度定数、 C_s 、 C_0 は飽和濃度。 Δ が一定なら Fig. 2 に示す如く、 C_2 を C_1 に対しプロットし直線が得られれば、この直線が $C_2 = C_1$ と交わる点は Eq. (3) より $C_2 \{1 - \exp(-k\Delta)\} = C_1 \{1 - \exp(-k\Delta)\} = C_0 \{1 - \exp(-k\Delta)\}$ で C_0 となる。Form I, IV でこの方法で得られた溶解度と平衡濃度法で得られた値とはほぼ一致した。

3-1c 回転円盤法による溶解速度比から得られる溶解度⁵⁾

Noyes-Whitney の Eq. (1) は初期条件、 $C_s \gg C$ では Eq. (4) となる。

$$dC/dt = kC_s \quad (4)$$

Eq. (4) を安定形での溶解速度式とし、 C_s を安定形の溶解度とすれば、準安定形ではその速度を dC'/dt 、溶解度を C'_s として Eq. (5) が得られる。

$$dC'/dt = k'C'_s \quad (5)$$

k' は準安定形の溶解速度定数とする。Eq. (1) の本来の意味からすれば、次項に示す如く k' もまた拡散速度定数 k_T をあらわすものと理解され多形では $k = k'$ と考え、準安定形の溶解度は Eq. (6) により求められてきた。

$$C'_s = C_s \frac{dC'/dt}{dC/dt} \quad (6)$$

Fig. 3 に示す如く、回転円盤法によって得られた各温度での濃度-時間曲線は溶解開始後20分までよい直線性を示した。Table 1 には Eq. (6) によって算出された溶解度を示す。しかし k 、 k' は見掛けの溶解速度定数と

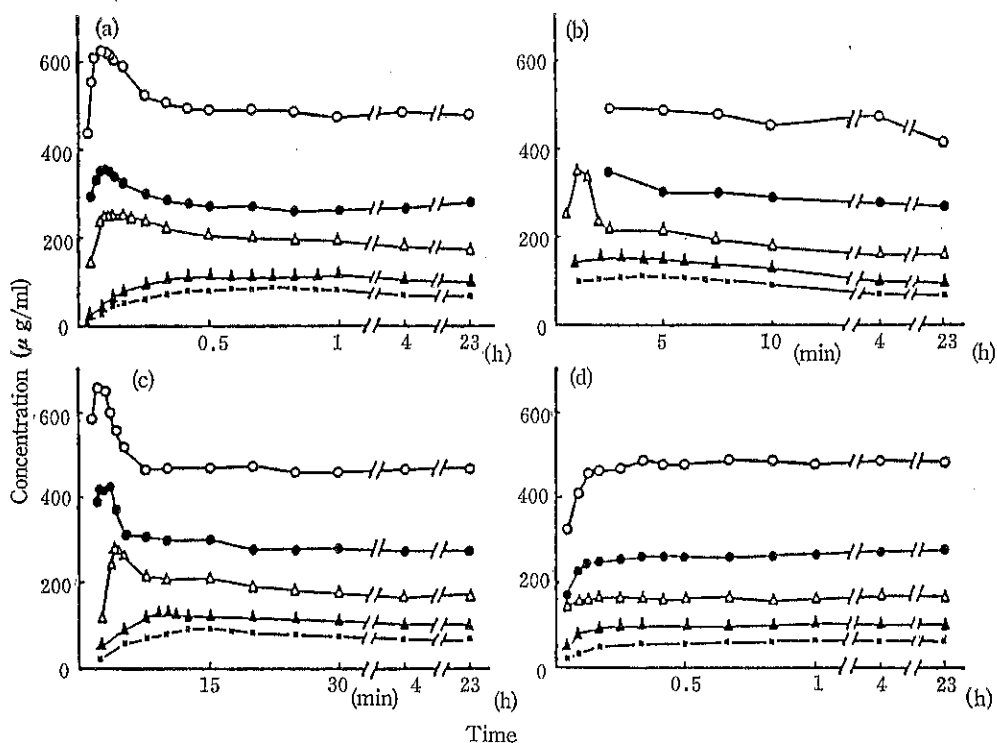


Fig. 1 Curves representing the Initial Dissolution Rates of CBZ Polymorphs at a Velocity of 300 rpm at Various Temperatures by Rotating Disk Method
 (a) : Form I, (b) : Form II, (c) : Form III, (d) : Form IV
 ▲ : 20°C, △ : 30°C, ● : 40°C, ○ : 50°C

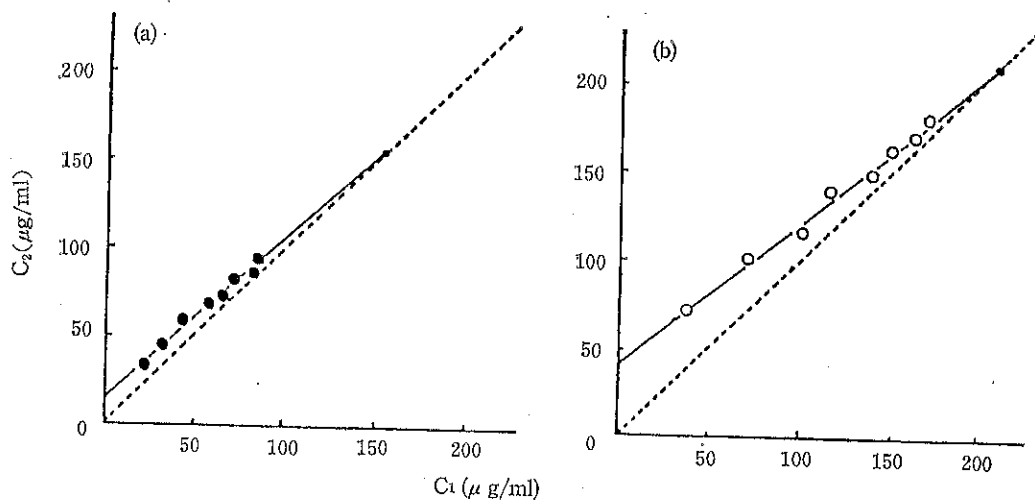


Fig. 2 Finite Differences Diagram of the Dissolution of CBZ in Water of 100 ml at 30°C from Disk of 2 cm Diameter Rotating at a Velocity of 600 rpm
 C_1 : concentration at time t_1 , C_2 : concentration at time $t_2 = t_1 + 10$ min.
 ----- $C_1 = C_2$
 (a) : Form IV, (b) : Form I

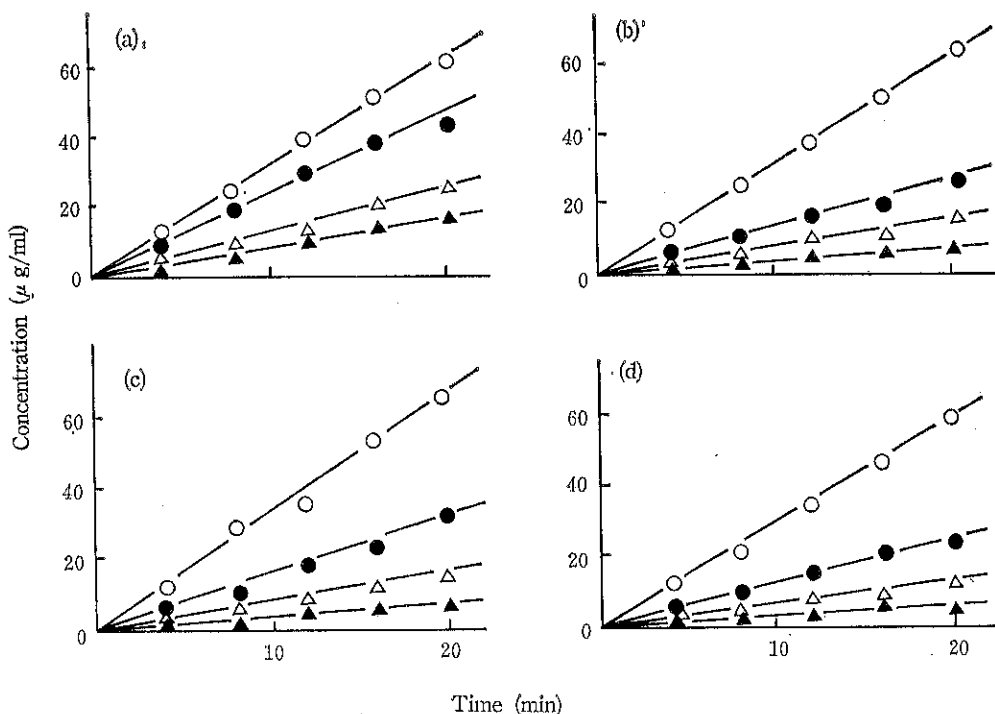


Fig. 3 Concentration-Time Curves for Forms I, II, III, and IV of CBZ in Water at Various Temperatures
(a) form I, (b) form II, (c) form III, (d) form IV. ×, 10°C; ▲, 20°C; △, 30°C; ●, 40°C; ○, 50°C.

して一般には k_T に等しくなく、従って溶解度を Eq. (6) により求める場合は、溶解過程が拡散律速か反応律速かによって大きく見積られる場合と小さく見られる場合がある。これについては別の機会に報告する。

3-1d 水和物形成の溶解速度式から求める溶解度⁹⁾
溶解初期に無水物から水和物へ相転移する場合、野上らは溶解速度式 Eq. (7) を導いた。

$$\frac{dC}{dt} = k_T \{ C_{sa} \exp(-k_c t) + C_{sh} [1 - \exp(-k_c t)] \} \quad (7)$$

$$C = k_T (C_{sa} - C_{sh}) [1 - \exp(-k_c t)] / k_c + k_T C_{sh} t \quad (8)$$

ここで C_{sa} および C_{sh} はそれぞれ無水物および水和物の溶解度、 k_T および k_c はそれぞれ拡散移行および結晶化の速度定数である。Fig. 4 に Form I, II, III および IV に対する初期溶解曲線を示す。Eq. (8) に従い、非線形最小二乗法 (Multi) を用いて各温度に於ける Form I, II および III の C_{sa} を求めた。

以上数種の方法で求めた溶解度を Table 1 に示す。

Table 1 には Form I について平均粒径 230 μm に分級した試料を使用し、等間隔法で求めた溶解度も加えてある。

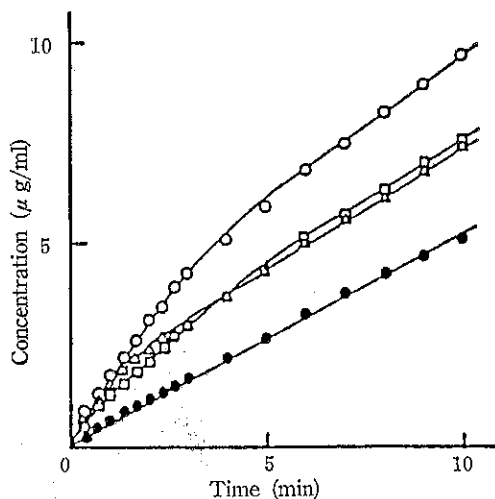


Fig. 4 Initial Dissolution Curves for Forms I, II, III, and IV of CBZ in Water at 20°C
○, form I; △, form II; □, form III; ●, form IV.

Form I のこの溶解度は Form IV の平衡濃度法で求めた溶解度とほぼ一致している。分散法では広い溶解の

Table 1 Saturated concentration of the respective form according to various method at various temperatures ($\mu\text{g/ml}$)

	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)						
	10	20	25	30	37	40	50
Equilibrium method							
Form I	88	110	182	257	313	388	673
Form II	110	151	205	344	414	-	-
Form III	95	129	143	285	335	422	665
Form IV	61	100	126	164	237	269	487
Dissolution rate method (I) Hydrate formation rate method							
Form I		292		455		785	1,260
Form II		275		338		531	959
Form III		196		292		504	1,017
Form IV							
Dissolution rate method (II) Initial dissolution rate method							
Form I		322		304		489	597
Form II		135		188		307	521
Form III		163		218		319	556
Form IV							
Rotating disk method (Finite differences Diagram method)							
Form I	86	138		208		393	612
Form IV	59	88		154		240	450
Dispersion method (Finite differences diagram method)							
Form I	62	102		167		291	491

有効表面積の為に水和物への転移がすみやかに行われるものと思われる。

等間隔法以外の以上3つの測定法を比較して、準安定形の溶解度として平衡濃度法で得られた値は他の2つの方法で得られた値と比較して低く、水和物形成の速度式から得られた値が最も高い。また水和物の溶解度を基準に溶解速度比から計算して得られた値は低温で比較的高い値となっている事がわかる。Fig. 1のような溶解曲線を示す化合物の溶解度として最高濃度を当てる事が適当かどうか勿論疑問であるが、結晶多形で不安定な変態程溶解度が高いとする考えからすれば、この方法ではForm IVが最も安定で、Form I > Form III > Form IIの順に不安定となる、水和物形成の速度式からすればこの順序はForm III > Form II > Form Iとなつて逆である。溶解速度比から得られた溶解度の場合は、この安定性の順序はForm II > Form III > Form Iであった。

3-2 回転円盤法による固有溶解速度定数の測定⁷⁾

Noyes-Whitney の Eq. (1) は Nernst によって Eq. (9)のように導かれた。

$$\frac{dC}{dt} = k(C_s - C) = \frac{D}{\delta} \frac{S}{V} (C_s - C) = k_T \frac{S}{V} (C_s - C) \quad (9)$$

積分式は

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_s}\right) = -k_T \frac{S}{V} t \quad (9')$$

k_T は固有溶解速度定数、 S はディスクの表面積、 V は溶媒体積、 D は拡散係数、 δ は拡散層の厚さ。溶解が拡散過程で進行する場合 k_T および δ は Levich により次の Eq. (10) および Eq. (11) のごとく表わされた。

$$k_T = 0.620 \times D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (10)$$

$$\delta = 1.612 \times 10^{1/2} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (11)$$

ν は溶媒の動粘度、 ω は角速度である。

初期条件 $C_s \gg C$ を入れれば Eq. (9) は次の Eq. (12) となるので単位面積当りの溶解速度 R_s を溶解度で割れば k_T が求められる。

$$R_s = \frac{V}{S} \frac{dC}{dt} = k_T C_s \quad (12)$$

$$R_s / C_s = k_T \quad (12')$$

Fig. 5 に Form I~IV の 30°C, 300 rpm での濃度

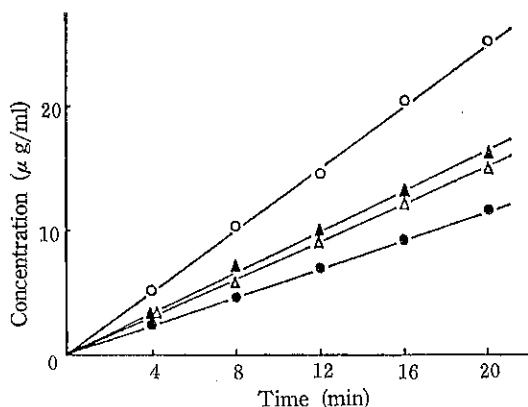


Fig. 5 Curves representing the Initial Dissolution Rates of CBZ Polymorphs at a Velocity of 300 rpm at 30°C by Rotating Disk Method
○ : Form I, △ : Form II, ▲ : Form III, ● : Form IV

時間曲線を示す。Form I は Form IV に対して約 2 倍の傾きを示した。Form IV について、この傾きから k_T を求め Table 2 に示した。Form IV について各温度で得られた k_T と $\omega^{1/2}$ との関係を示したのが Fig. 6 である。ほぼ原点を通り可成りよい直線関係がみられる。 k_T は温度の上昇および回転数の増加とともに増加している。これにより D が知れば Eq. (10) により D

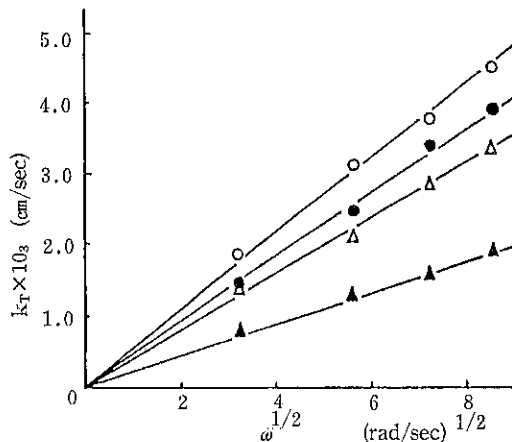


Fig. 6 Dependence of Dissolution Rate Constant, k_T , of CBZ Form IV in Water on the Rotating Velocity of Disk at Various Temperatures
▲ : 20°C, △ : 30°C, ● : 40°C, ○ : 50°C

Table 2 Rate Constants, k_T , Diffusion Coefficients, D , and Diffusion Layer Thicknesses, δ , of CBZ Form IV

Temp. (°C)	Rotating Velocity (rpm)	$k_T \times 10^3$ (cm/sec)	$D \times 10^5$ (cm ² /sec)	$\delta \times 10^3$ (cm)
20	100	0.92	0.67	7.29
	300	1.31	0.67	5.14
	500	1.62	0.67	4.14
	700	1.95	0.67	3.45
30	100	1.50	1.53	10.14
	300	1.90	1.53	8.03
	500	2.84	1.53	5.38
	700	3.39	1.53	4.50
40	100	1.44	1.78	12.35
	300	2.45	1.78	7.24
	500	3.65	1.78	4.87
	700	3.92	1.78	4.53
50	100	1.85	2.19	11.83
	300	3.16	2.19	6.95
	500	3.76	2.19	5.84
	700	4.50	2.19	4.88

Table 3 Heat of solution, $\Delta H_2(\text{soln})^*$, heat of dissolution, $\Delta H_2(\text{diss})$, and activation energy of dissolution, E_a , obtained by various methods

Method	(kcal/mol)	Form I	Form II	Form III	Form IV
Initial dissolution	$\Delta H_2(\text{soln})^*$	4.59	8.56	7.94	9.85
rate method	$\Delta H_2(\text{diss})$	9.22	13.28	12.77	14.72
$\Delta H_2(\text{diss}) - \Delta H_2(\text{soln})^*$	E_a	4.63	4.72	4.83	4.87 ¹⁾
$\Delta H_2(\text{soln})^* + E_a(5.97)$	$\Delta H_2(\text{diss})$	10.56	14.53	13.91	15.82
$\Delta H_2(\text{soln})^* + E_a(2.86)$	$\Delta H_2(\text{diss})$	7.45	11.42	10.80	12.71
	$\Delta H_2\text{ah}$	-5.26	-1.29	-1.91	
Equilibrium method	$\Delta H_2(\text{soln})^*$	7.92	9.81	8.98	9.85
	$\Delta H_2(\text{diss})$	9.22	13.28	12.77	14.72
$\Delta H_2(\text{diss}) - \Delta H_2(\text{soln})^*$	E_a	1.30	3.47	3.79	4.87 ¹⁾
$\Delta H_2(\text{soln})^* + E_a(5.97)$	$\Delta H_2(\text{diss})$	13.89	15.78	14.95	15.82
$\Delta H_2(\text{soln})^* + E_a(2.86)$	$\Delta H_2(\text{diss})$	10.78	12.67	11.84	12.71
	$\Delta H_2\text{ah}$	-1.93	-0.04	-0.87	
Hydrate formation	$\Delta H_2(\text{soln})^*$	9.28	7.86	10.60	9.85
rate method	E_a	2.86 ²⁾	2.86 ²⁾	2.86 ²⁾	2.89 ³⁾
$\Delta H_2(\text{soln})^* + E_a(2.86)$	$\Delta H_2(\text{diss})$	12.14	10.72	13.46	12.74 ⁴⁾
	$\Delta H_2\text{ah}$	-0.57	-1.99	0.75	
	$E_a(\text{cr})$	5.05	3.48	5.68	

1) $E_a(kT)$ s obtained from the Arrhenius plots of $\log k_T$ against $1/T$ is 5.97 kcal/mol

2) obtained from the Arrhenius plots of $\log k_T$ against $1/T$

3) $E_a = \Delta H_2(\text{diss}) - \Delta H_2(\text{soln})$

4) obtained from the Arrhenius plots of $\log R_s$ against $1/T$

が求まり, Eq. (11) により δ が計算できる。

3-3 溶解熱, 溶出熱, 転移熱, 転移温度および溶解の活性化エネルギー

平衡濃度法によって得られた溶解度と温度の van't Hoff plots から溶解熱 $\Delta H_2^*(\text{soln})$ を求め Table 3 に示した。また Form IV を基準に溶解速度比から得られた Form I, II, III, IV の溶解度と温度の van't Hoff plots もいずれも直線となったので, その傾きから $\Delta H_2^*(\text{soln})$ を求め Table 3 に示した。しかも Fig. 7 に示す如く, これらの直線はほぼ一点で交わり転移温度は約 58°C であった。水和物形成の Eq. (8) から得られた溶解度と温度の van't Hoff plots は Form I ではよい直線となったが Form II, Form III ではよい直線は得られなかったが, 直線で近似して, 傾きから $\Delta H_2^*(\text{soln})$ を求め Table 3 に示した。しかしこの場合, Fig. 8 に示す如く交点は測定温度範囲では得られなかった。

また Fig. 9 に示す如く, Form IV と 3 種の無水物の溶解度比 C_{sa}/C_{sh} の対数と絶対温度の逆数のプロットも直線性を示し, van't Hoff plots と同様, $C_{sI/IV}$, $C_{sII/IV}$, $C_{sIII/IV}$ の対数はいずれも横軸上のほぼ一点で

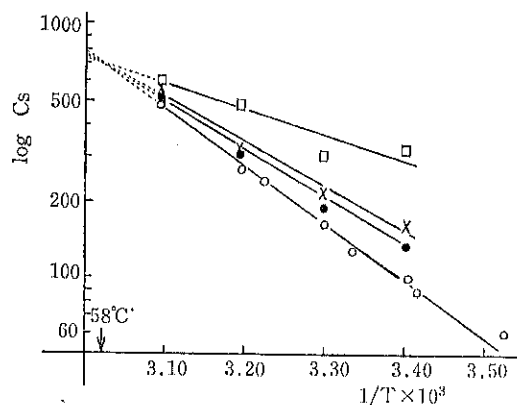


Fig. 7 The van't Hoff plots for CBZ polymorphs in water

○ Form IV □ Form I ● Form II
× Form III

Solubilities determined by dissolution rate method

交わった。この転移温度も先と同様約 58°C であった。Form IV の DTA, DSC による脱水温度は 52°C であったから CBZ の分子はほぼ 58°C 以下で水和物として安定に存在するが, この温度以上で水分子の配位はな

いものと理解される。

Fig. 9 には平衡濃度法および Eq. (8) から求めた溶解度を使用した場合も示した。いずれの場合も Eq. (6)

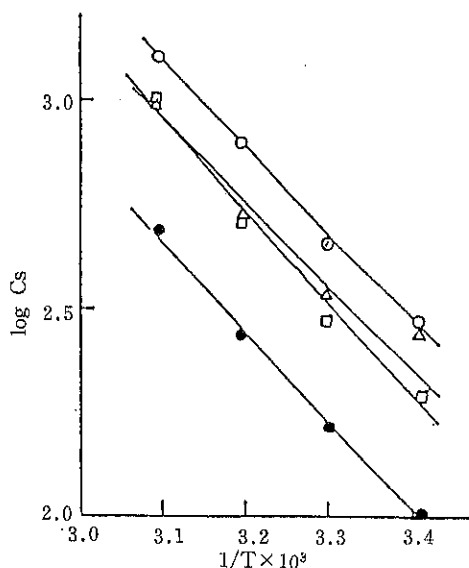


Fig. 8 The Van't Hoff Plots for Form I, II, III and IV of CBZ in Water
○ : Form I, △ : Form II, □ : Form III, ● : Form IV

で求めた溶解度使用のような交点はみられず、前者は3多形ともジグザグプロットとなった。後者は3多形とも横軸にほぼ平行で温度による自由エネルギー変化のない事が示された。溶解度測定に於ける Eq. (6) と Eq. (8) のこの違いの原因は現在明白でない。平衡濃度法のデータは参考程度とし、Eq. (8) は実質的に界面反応無視 ($k_r \gg k_t$) し、溶解が拡散のみで律速されるとした式であり、Eq. (6) は実質的に準安定形の界面反応を可成り重視した式である。

また、Form IV の回転円盤法 (300 rpm) で得られた k_T と温度の Arrhenius plots から溶解の活性化エネルギーを求めたところ 5.97 kcal/mole で、溶出熱と溶解熱の差として得られた溶解の活性化エネルギーは 4.87 kcal/mole であった。前報で得られた、これらの値はそれぞれ 2.86 kcal/mole と 2.89 kcal/mole であった³⁾ から前者は後者の約2倍であった。

次に溶出熱であるが、回転盤法によって求めた単位面積当りの初期溶解速度 R_s は Eq. (12) であらわされた。この対数を取れば Eq. (13) となる。

$$\ln R_s = \ln k_T + \ln C_s \quad (13)$$

$\ln k_T$ および $\ln C_s$ はそれぞれ Eq. (14), Eq. (15) であらわされるから Eq. (13) から Eq. (16) が得られる。

$$\ln k_T = E_a/RT + \text{const} \quad (14)$$

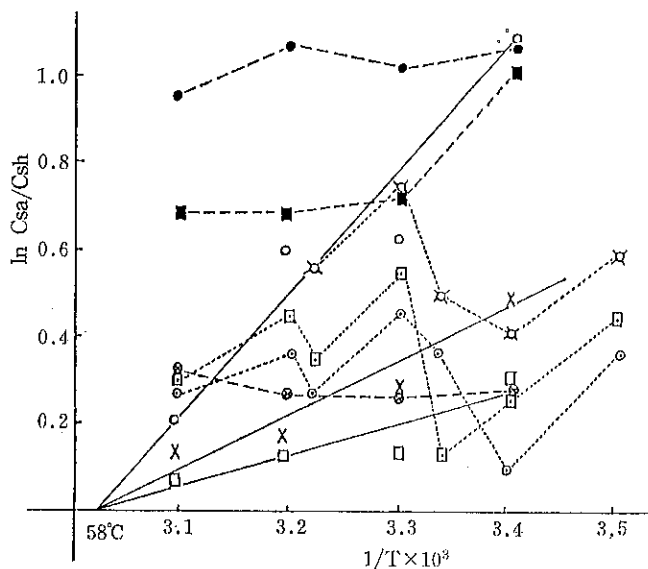


Fig. 9 Plots of $\ln C_{sa}/C_{sn}$ against $1/T$ for CBZ polymorphs in water

- | | | |
|------|---|---|
| 1) ○ | × | □ |
| 2) ● | ⊗ | ■ |
| 3) ⊙ | ⊠ | ⊡ |

- 1) upper C_{sa} determined by initial dissolution rate method
2) middle C_{sa} determined by hydrate formation rate method
3) lower C_{sa} determined by equilibrium method

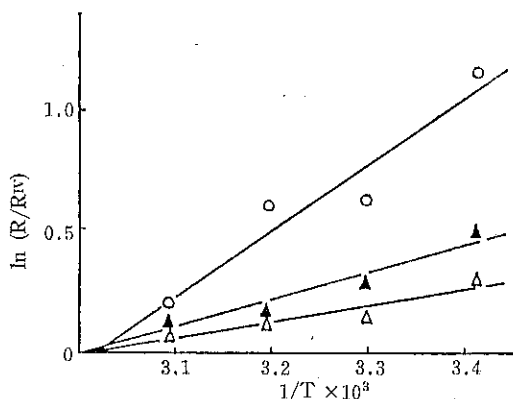


Fig. 10 Plots of $\ln(R/R_{IV})$ against $1/T$ for CBZ Polymorphs in Water
○: R_I/R_{IV} , △: R_{II}/R_{IV} , ▲: R_{III}/R_{IV}

$$\ln C_s = \Delta H_2^*(\text{soln})/RT + \text{const} \quad (15)$$

$$\ln R_s = (E_a + \Delta H_2^*(\text{soln})/RT) + \text{const} \quad (16)$$

E_a は溶解の活性化エネルギー $\Delta H_2(\text{diss})$ を溶出熱とすれば、次の Eq. (17) から E_a が求められる。

$$\Delta H_2(\text{diss})\Delta H_2^*(\text{soln}) + E_a \quad (17)$$

各多形の R_s 、即ち R_{sI} , R_{sII} , R_{sIII} , R_{sIV} を Form I, II, III および IV の R_s とし R_s と温度の Arrhenius plots から $\Delta H_2(\text{diss})$ を求め Table 3 に示した。更にこれらの直線はほぼ一点で交わり、その交点は約 58°C で溶解度の場合とよい一致をみた。

次に転移熱と相転移温度であるが、無水物と水和物の転移熱 $\Delta H_{2ah}(\text{soln})$ は無水物の溶解熱 $\Delta H_{2a}^*(\text{soln})$ と水和物の溶解熱 $\Delta H_{2sh}^*(\text{soln})$ の差、または $\Delta H_{2a}(\text{diss})$ と $\Delta H_{2h}(\text{diss})$ の差として次の如く求められる。無水物、水和物の初期溶解速度をそれぞれ R_{sa} , R_{sh} とすれば、

$$\begin{aligned} \ln \frac{R_{sa}}{R_{sh}} &= \ln k_{Ta} C_{sa} - \ln k_{Th} C_{sh} \\ &= -\frac{\Delta E_{a,ah} + \Delta H_{2ah}(\text{soln})}{RT} \end{aligned} \quad (18)$$

k_{Ta} , k_{Th} はそれぞれ無水物、水和物の溶解速度定数をあらわす。 $k_{Ta} = k_{Th}$ を仮定すれば Eq. (18) は Eq. (19)

$$\ln \frac{R_{sa}}{R_{sh}} = \ln \frac{C_{sa}}{C_{sh}} - \frac{\Delta H_{2ah}(\text{soln})}{RT} \quad (19)$$

となる。

この式に従って Form I, II, III および IV について $\ln R_{sa}/R_{sh}$ に対して $1/T$ をプロットしたのが、Fig. 10 である。この勾配からも $\Delta H_{2I/IV}(\text{soln})$, $\Delta H_{2II/IV}(\text{soln})$, $\Delta H_{2III/IV}(\text{soln})$ が求められる。またこれらの直線の X 軸との交点が転移温度で約 58°C となった。

4. 結 論

カルバマゼピン結晶多形 Form I, II, III および水和物 Form IV の溶解度を次の 4 つの方法で測定および算出した。(a) 平衡濃度法。(b) 回転円盤法による等間隔法。(c) 初期溶解速度比法。(d) 水和物形成速度法。

(1) 平衡濃度法での溶解度(最高濃度を溶解度とした)と Form IV の溶解度を基準に初期溶解速度比を乗じて算出される準安定形の溶解度および水和物形成速度法で得られた溶解度との間には可成りの差があった (Table, 1) 溶解度が低い程安定とする方法では、平衡濃度法から得られた溶解度では安定性は Form IV > I > III > II の順に減少したが、初期溶解速度比法で得られた結果は Form IV > II > III > I であり、水和物形成速度法では Form IV > III > II > I の順となった。

(2) 相転移温度は初期溶解速度比から算出された溶解度と温度の van't Hoff plots からのみ求められ他の方法では求められなかった。Form I, II, III から Form IV への転移温度はいづれの場合も約 58°C であった。DSC 測定で得られた Form IV の脱水温度が 52°C であったので、水溶液中のカルバマゼピン分子は約 58°C 以下では水分子が配位した形で存在するが、この温度以上では水分子は配位していないものと思われる。

(3) 2 水和物の回転円盤法で測定した初期溶解速度と温度の Arrhenius plots から得られた溶出熱と平衡濃度法で得られた溶解度と温度の van't Hoff plots で得られた溶解熱の差としての溶解の活性化エネルギーは 4.87 kcal/mol であった。これに対して回転円盤法で測定した固有溶解速度定数と温度の Arrhenius plots から得られた溶解の活性化エネルギーは 5.97 kcal/mol と若干大きい値であった。ただし前報記載の回転円盤法で得た固有溶解速度定数と温度の Arrhenius plots から得た溶解の活性化エネルギーは 2.86 kcal/mol であったからはほぼ 2 倍の値となり、測定法のちがいによる差が示唆された。

引 用 文 献

- 1) 金庭延慶, 大塚 誠, 市川順一, 松本崇弘, 林 健児, 梅沢 修: 粉体工学会誌, 26, 印刷中 (1989)
- 2) 金庭延慶, 大塚 誠, 市川順一, 林 哲男, 林 健児, 梅沢 修, 川上かつみ, 浅海博子: 粉体工学会誌, 投稿中 (1989)
- 3) 金庭延慶, 市川順一, 山口哲夫, 林 健児, 涉 信敏, 鷺見正宏, 薬誌, 107, 808 (1987)
- 4) Nogami, H., T., Nagai, and A., Suzuki: Chem. Pharm. Bull., 14, 329 (1966)

- 5) Kanke, M., and K., Sekiguchi: Chem. Pharm. Bull., 21, 878 (1973), Sekiguchi, K., M., Kanke, Y., Tsuda, K., Ishida, and Y., Tsuda: Chem. Pharm. Bull., 21, 1592 (1973), Sekiguchi, K., M., Kanke, N., Nakamura, and Y., Tsuda: Chem. Pharm. Bull., 23, 1347 (1975), K., Sekiguchi, Y., Tsuda, and M., Kanke: Chem. Pharm. Bull., 23, 1353 (1975)
- 6) Nogami, H., T., Nagai, and T. Yotsuyanagi: Chem. Pharm. Bull., 17, 499 (1969)
- 7) Nogami, H., T., Nagai, E. Fukuoka, and T. Yotsuyanagi: Chem. Pharm. Bull., 17, 23 (1969)
- 8) 金庭延慶, 山口哲夫, 涉 信敏, 大塚 誠, 薬誌, 104, 184 (1984)

特許一言メモ No. 107

——平成 2 年10月より電子出願受付——

特許庁では、昭和59年から10年計画でペーパーレスシステムの構築を行っているが、いよいよ平成 2 年10月より電子出願の受付が開始されることになった。

その電子出願の対象、形態、料金等については以下のとおりである。

1. 電子出願の対象

特許・実案の出願書類および 中 間 書 類 (異議申立、審判関係の書類は除く)

2. 電子出願の形態

(a) FD 出願 (フロッピーディスクの郵送, 持参)

データ形式は、JIS-X-4010-1984 の文書交換水準10, および40「日本語文書交換用ファイル (基本形, 二値図形)」

(b) オンライン 出願

特許庁が定めるデータ形式で願書, 明細書, 図面をすべて電子化し ISDN, DDX などの通信回線を介して特許庁に提出。なお当面、従来の紙による出願も併存される。

3. 申請人の登録と確認

FD, オンライン, 従来の紙のいずれの出願でも事前、または出願時に申請人登録が行われ、以後は出願の度に申請人の確認がされる。

4. 料金制度

その都度、銀行に納付するか、特許庁に預納し、手続き毎に減算していく。

(特許情報 NEWS No. 36, 37より)

(特許室)

低速高濃度空気輸送

森川 敬信*

Yoshinobu Morikawa

1. ま え が き

従来形式の空気輸送という名でも呼ばれる、いわゆる高速低濃度空気輸送装置が用いられるようになったのは、前世紀の終り頃であった。その後、高濃度のもとの輸送が望まれるようになったが、1950年代に入って、その要求はいっそう強くなった。1960年代の初め頃から、高圧タンクを用い、輸送管とバイパス管路をそなえた低速高濃度空気輸送装置の開発が、企業において黙々と続けられていた。さらにその他の方式による低速高濃度空気輸送装置の開発が続いた。ここで、1960年代から

現在までの状況を簡単にふり返ってみることにする。

2. 1960 年代

1964年に Fig. 1 による高濃度輸送に関する説明¹⁾ および Gattys 社のカタログ²⁾ が発表された。これは高速低濃度の空気輸送装置が用いられるようになってから、約60年後のことである。この実際の装置は、Fig. 2 に示された形式であった。このカタログによれば、混合比が40以上あるいは100以上の製作例も、いくらかは見られるけれども、高速低濃度空気輸送における混合比と変わらない例も多く見られた。ただし、従来の空気輸送では輸送が困難であった物質の輸送について、データが含まれている。

1965年には、Fig. 3 に示した装置を用いて、企業内で行った研究の結果が発表された³⁾⁴⁾。これは高濃度空気輸送による西ドイツにおける学位論文の第1号ともいふべきものである。この研究では、種々の粒子と壁面との摩擦について、詳細に実験が行われ³⁾、また Fig. 3 の装置を用いた水平管と鉛直管による硫化鉄（粒径 $46\mu\text{m}$ および $112\mu\text{m}$ ）およびアルミナ（粒径 $46\mu\text{m}$, $66\mu\text{m}$ お

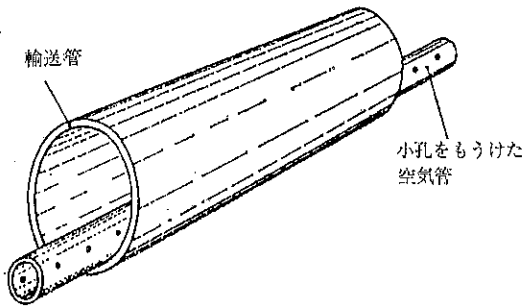


Fig. 1 小孔のある空気管をそなえた輸送管

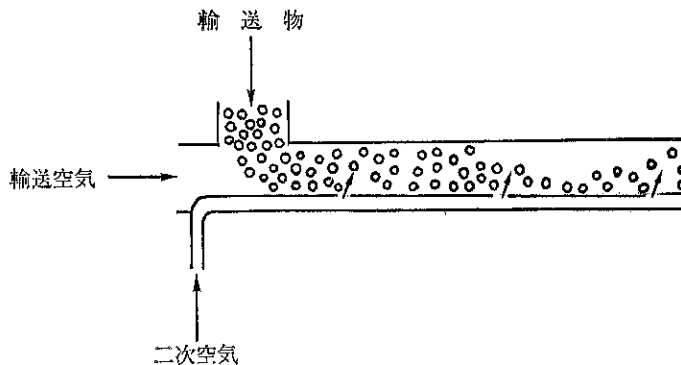


Fig. 2 Gattys 式輸送装置

* 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

よび $75\mu\text{m}$) の広範な輸送実験から、付加圧力損失が取扱われたが、アルミナに対する結果は Fig. 4 のとおりである³⁾⁴⁾。Fig. 3 に示されている寸法割合は、上記の

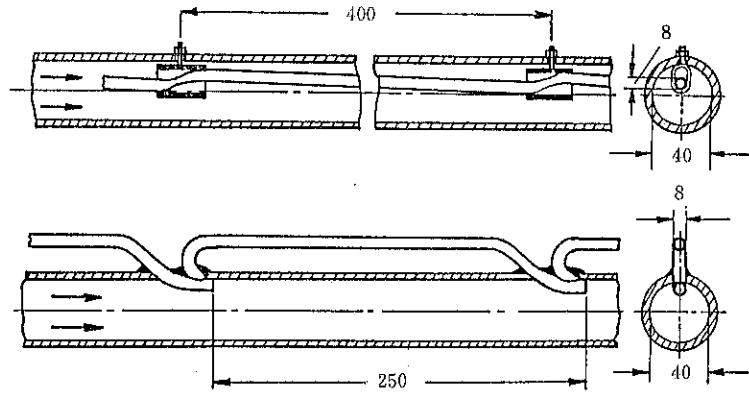


Fig. 3 バイパス管路をもつ輸送管

輸送物に対して、かなりの予備実験を行い、最終的に最適値として得られた結果である³⁾。Fig. 4は

$$\Delta p_z = \lambda_z \frac{l}{d} \frac{\rho A v^2}{2} \mu \quad (1)$$

で定義した付加圧力損失 Δp_z の係数 λ_z と

$$F_r = v / \sqrt{gd} \quad (2)$$

で定義したフルード数の関係を示している。また λ_z が F_r の関数となることを明らかにしている³⁾。輸送管内にプラグが形成される場合に対しても、簡単のために、水平管内の粒子群は Fig. 5 のような状態で輸送されると仮定し、平易な式を活用することによって、簡易計算法を導き、輸送管の始端と終端の圧力関係を定める式が得られている³⁾。

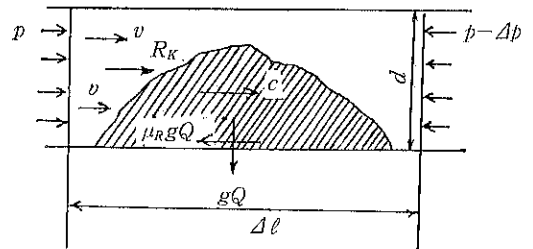


Fig. 5 粒子群に働く力

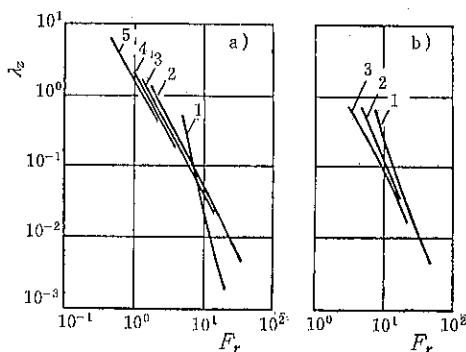
3. 1970 年代

輸送管のはじめから、一様なプラグを形成させる種々の方法が開発されたが、Fig. 6 はその例である。圧縮空気によって、固体粒子は压力容器内で圧力を受け、压力容器下流の輸送管内で、脈動を与えられてプラグが形成される。このような Pulse Phase を利用する輸送方法は、主として1970年代から使用されるようになった。

輸送管の内径 10~40mm、粒子の平均直径 44μm~1.04mm のもとに、(a)輸送圧力と輸送量の関係、(b)気体と粒子の輸送量の関係、(c)粒子輸送量と動力の関係、(d)圧力損失などに関する研究が、この年代に発表されている⁶⁾。

輸送管内に最初からプラグを形成させる以外に、輸送管内に生じた閉塞層を、バイパス管に設けた小孔から閉塞層に二次空気を噴出させて、閉塞層を分断する Fig. 1~Fig. 3 のような方法と、Fig. 7 のように、チェックバルブと圧力センサを用いて、必要に応じ輸送管に二次空気を供給する方法⁷⁾ とがある。Fig. 1~Fig. 3 のような形式は、制御されない二次空気供給方式、Fig. 7 の形式は、制御された二次空気供給方式と呼び分けられることがあり、後者の装置は技術的に複雑になっている。

プラグ輸送に関するこの時点までの研究においては、



- a) アルミナの鉛直輸送 ($d=40$ mm)
 1: $\mu=8\sim15$, 2: $\mu=81\sim150$,
 3: $\mu=151\sim300$, 4: $\mu=301\sim500$,
 5: $\mu=501\sim700$.
 b) アルミナの水平輸送 ($d=20$ mm, 40 mm)
 1: $\mu=10\sim20$, 2: $\mu=80\sim130$,
 3: $\mu=131\sim250$.

Fig. 4 付加圧力損失の係数とフルード数の関係

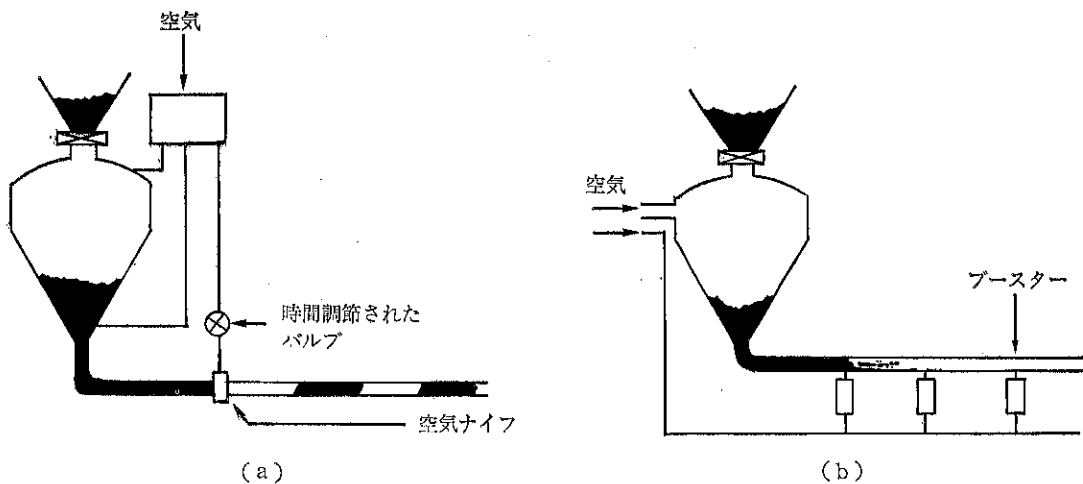


Fig. 8 プラグを作るための方式

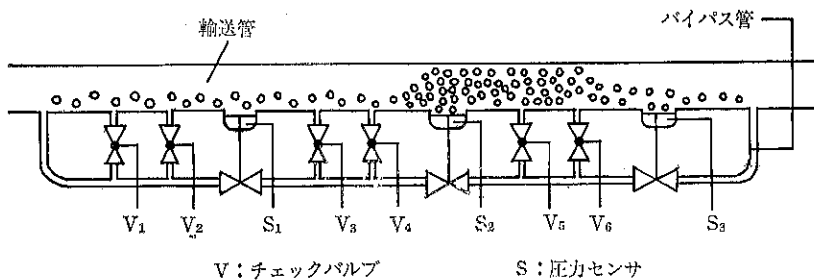


Fig. 7 二次空気による閉塞層の解除

高濃度のもとにおける流れの機構が、詳しく調べられていなかった。種々のパラメータを変化させ、設計に必要な輸送量と動力の関係を求めるだけでは、真の発展はむづかしい。このような観点から、輸送管内のプラグの挙動に注目した測定が始められるようになった。まず水平管内の一定の長さにとわって、あらかじめ粒子をたい積させ、空気流量を徐々に大きくして、静止の状態にある粒子層を吹抜くまでの、粒子の運動が調べられた⁹⁾。これによれば、空気流量の増加とともに、粒子層の下流側上部の粒子だけがまずくずれ始め、この局所的な崩壊が空気流量の増加とともに、上流側へひろがり、粒子層上層（管の上壁面近傍）の粒子だけが、波動状のスラグとなって移動する。波動を伴う段階は、粒子層前後の圧力差がほぼ最大に達したときに対応する。この時点で、弁による流量調節を停止しても、粒子の移動につれて、粒子層の中の空間率が大きくなるために、抵抗が減少して、空気流量はおのずから増加する。粒子層内の粒子がさらに減少すれば、粒子の運動は波動状スラグから単一プラグに変わり、一気に吹抜けが完了する⁹⁾。この実験

によって、さらに吹抜けに要する圧力と粒子層長さおよび粒子密度との関係、吹抜けに際しての空気速度は、粒子層長さに無関係であることも明らかにされた⁹⁾。

Fig. 8 によって、粒子の空気輸送と気送管による円柱状物体の輸送との比較が試みられた⁷⁾。図の左側は粒子の空気輸送、右側は気送管による輸送である。図の a は高速低濃度空気輸送で、気送管内の直径 d_K の小さい円柱状物体の輸送 d に対応し、効率はよくない。それに反して、b の dune 状（ストリームタイプ）の輸送は、直径が比較的大きい円柱状物体を気送管で輸送する e の場合に対応し、管壁と円柱との間の隙間は小さくなり、効率は上昇する。さらに、c のように粒子層がプラグを形成するときには、円柱直径が大きい f の場合に対応する。

4. 1980 年代

輸送管内の個々のプラグの挙動を調べるために、さき示した吹抜けに引き続き、単一プラグおよびプラグの個数が多い場合について、電磁オシログラフから得られ

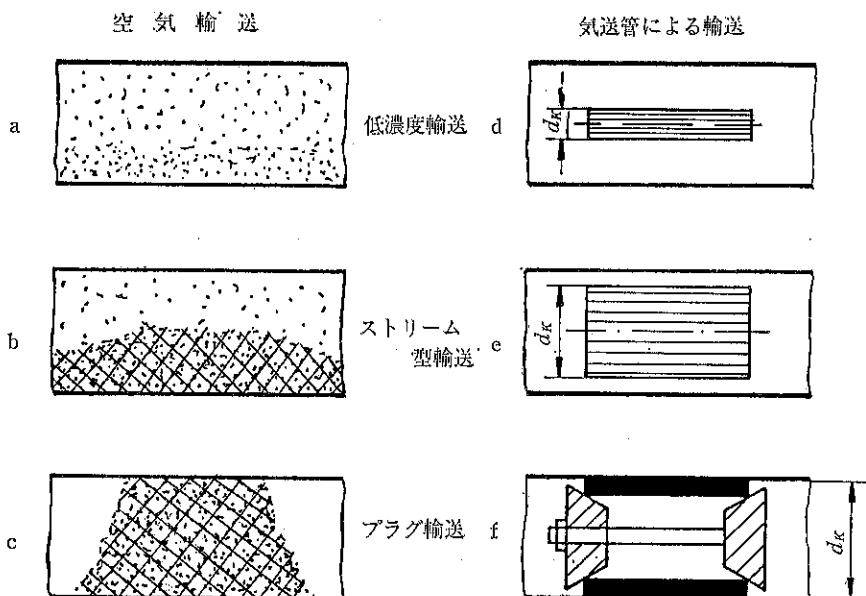


Fig. 8 空気輸送と気送管との比較

た測定波形をもとにして、プラグ通過周期およびプラグ速度が明らかにされた⁹⁾。このときに、測定点 i と $(i+1)$ において得られるフォトダイオードの波形は Fig. 9 に示すようになる⁹⁾。この方法は、ほぼ時を同じくして行われた他の研究¹⁰⁾においても用いられた。水平管内のプラグでは、管底側に Fig. 10 の F_{Si} のような静止層

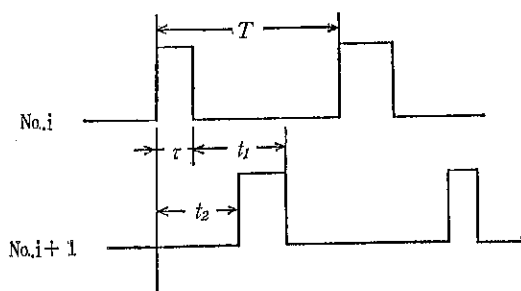


Fig. 9 輸送管内をプラグが通過するときのフォトダイオードの波形

が存在する。プラグが動く場合、プラグの前面では、粒子がプラグ内にとり入れられ、後面では、滑らかな曲線を保ちながら、粒子がとりに残されていく⁹⁾。その状態は Fig. 10 に矢印で示されている。図において、プラグ下面の静止層の厚さ h は、プラグ速度が大きくなれば減少する⁹⁾。そのほか、圧力損失と輸送特性¹¹⁾、粒子径および二重管の内管の空気噴出孔のピッチの影響¹²⁾、内管の空気流量がもたらす種々の効果⁹⁾¹¹⁾¹²⁾ が取扱われた。当初、プラグ輸送は微小粒子に対して有効であり、粗大粒子は好ましい輸送対象でないとされていた。しかし粗大粒子を用いての実験においても、プラグは十分に形成される⁹⁾¹¹⁾¹²⁾、低速領域における比較的あらい粒子の、水平管内の輸送特性が調べられた¹³⁾。また粗大粒子に対して、プラグを形成させるのに適した形式として、Fig. 11 が登場してきた。これは商品名としては、Takt-Schub と呼ばれている。

研究としては、水平管を対象として行われる場合が多いが、ブロータンクを用いた鉛直管によるセメントの混

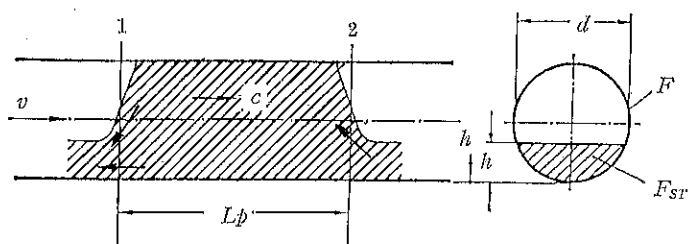


Fig. 10 プラグの運動

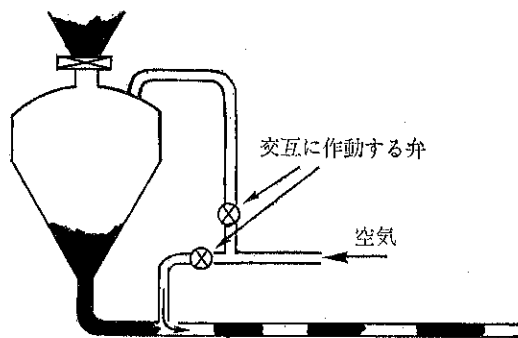


Fig. 11 粗大粒子に対するプラグ形成の方式

合比 138 までの輸送実験によって、圧力損失を与える式を求め、微小粒子に対して得られたこの式を、あらい粒子の場合にも適用できるとした研究がある¹⁴⁾。さらに、高濃度鉛直空気輸送における管路に沿って、圧力と速度の変化が数値計算と実験によって検討された¹⁵⁾。

輸送管路に沿って、流れの乱れを絶えずあらたにひき起こすことができれば、粒子の輸送に対して有効である。この目的のために、Fig. 12 の Turbuflow-System が開発された¹⁶⁾。輸送物質と輸送媒質を継続的に混合させることは、微小粒子の場合は容易であるけれども、粗大粒子の場合には、粒子と気流は容易に分離してしまう。Turbuflow-System においては、輸送管内上部にあるバイパス管内を流れる気流は、輸送管下部を流れている dune 状の粒子層に流れ込み、連続的に混合効果を発揮する。

一般的には、二次空気によって、プラグを形成させる

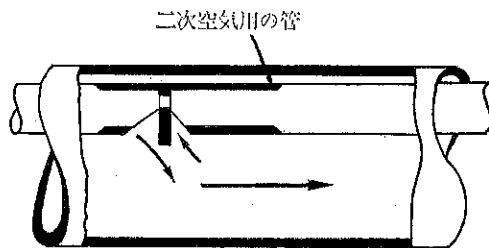


Fig. 12 Turbuflow-System

装置を用いて行った研究結果の発表が多いが、パルスを用いた装置による研究結果も発表されている¹⁷⁾。

同一の粒子を、同一の管径のもとに、高速低濃度で輸送した場合と、低速高濃度で輸送した場合が、Table 1 に比較して示されている¹⁸⁾。

輸送中に輸送物がこわれることが、致命的な欠点となる場合があり、食品の空気輸送はその一例である。食品工業への応用を考えて、低速高濃度空気輸送による輸送物のこわれについて実験が行われた¹⁷⁾。その結果の一例として、ホップの空気輸送では、こわれは低濃度輸送の場合の 6 % に対して、高濃度輸送の場合には 1 % に低下する。これとは別に、ベンド入口を縮小管とし、ベンド出口を拡大管とした柱状輸送によって、錠剤（薬品）のこわれをほとんど 0 にした輸送結果が示された¹⁹⁾。この場合の混合比は 35~92、輸送距離は製薬工業における一行程間ということで、比較的短かく、10m を越えていない。

従来の低速高濃度輸送には、ほとんどの場合に高圧タンクが使用されているが、高シール性能のロータリーフィードを開発し、フィードの気密性の向上に伴って、高

Table 1 低濃度輸送と高濃度輸送の比較

輸送物	輸送量 [t/h]	輸送距離 [m]	ベンド の数	圧力降下 [bar]	空気流量 [m ³ /h]	混合比	動力 [kW]
硫化アンモニウムペレット	4	119	6	0.5	396	8	4.37
				3.0	110	30	4.17
石灰岩粉末	5	62	6	0.37	299	14	2.56
				0.57	80	52	0.98
ポリエチレン粉末	3.6	85	8	0.7	598	5	8.64
				1.4	100	30	2.38
ポリプロピレン粉末	3.6	85	8	1.2	598	5	12.8
				1.9	150	20	4.34
ポリエチレンペレット	3.5	120	10	0.6	300	10	3.83
				1.9	100	30	2.89

上段の値は高速低濃度空気輸送の場合
下段の値は低速高濃度空気輸送の場合

圧タンクを用いない高濃度空気輸送装置が実現されている。

輸送管の全長にわたって、Fig. 8 b の粒子層が形成される場合についても、圧力損失その他について研究が行われた²⁰⁾。

5. あとがき

以上の記述においては、説明の便宜上やむを得ない場合を除いて、輸送装置に対して、企業による特定の名称は避けるようにした。引用した研究論文以外にも、多くの研究が発表されているが、残念ながら割愛した。輸送装置に関連した年号は、それが初めて筆者の目にとまった年号であって、必ずしも実際に用いられ始めた年号とは一致しない。

記号

c : 粒子群の平均速度
 d : 管の内径
 d_K : 円柱の直径
 F : 管の断面積
 F_{st} : 静止層の断面積
 $Fr = v/\sqrt{gd}$: フルード数
 g : 重力の加速度
 h : 静止層の高さ
 $l, \Delta l$: 管の長さ
 L_p : プラグの長さ
 p : 圧力
 Δp : 圧力差
 Δp_z : 粒子による付加圧力損失
 Q : 粒子群の質量
 R_K : 粒子に働く流体抵抗
 T : プラグ通過周期
 t_1 : i と $(i+1)$ の測定点間を、プラグ前面が通過する時間
 t_2 : i と $(i+1)$ の測定点間を、プラグ後面が通過する時間
 v : 気流の平均速度
 λ_z : 付加圧力損失の係数
 μ : 粒子と気体の質量流量の比すなわち混合比
 μ_R : 粒子と管壁との摩擦係数
 ρ_L : 気体の密度
 τ : プラグ通過時間

引用文献

- 1) Chem.-Ing.-Tech. **36** 555 (1964)
- 2) Technische Daten von Gattys-Anlagen. F. J. Gattys Ingenieurbüro für Chem. Maschinen- und Apparatebau. Frankfurt am Main
- 3) Lippert, A.: Dissertation, TH Karlsruhe (1965)
- 4) Lippert, A.: Chem.-Ing.-Tech. **38** 350 (1966)
- 5) Muschelknautz, E., Krambrock, W.: Chem.-Ing.-Tech. **41** 1164 (1969)
- 6) Scholl, K.-H.: Dissertation, Uni. Karlsruhe (1974)
- 7) Krambrock, W.: Verfahrenstechn. **12** 190 (1978)
- 8) 森川, 辻, 本田, 山崎, 水野: 機械学会論文集, **45**, B 1642 (1979)
- 9) 森川, 辻, 本田, 野口: 機械学会論文集, **46**, B 1273 (1980)
- 10) Legel, D.: Dissertation, TU Braunschweig (1980)
- 11) 森川, 辻, 本田, 野口: 機械学会論文集, **47**, B 132 (1981)
- 12) 辻, 森川, 白神, 藤原, 近井: 機械学会論文集, **49**, B 1020 (1983)
- 13) Tomita, Y., Jotaki, T., Hayashi, H.: Int. J. Multiphase Flow. **7** 151 (1981)
- 14) 富田, 上滝, 湯谷: 機械学会論文集, **49**, B 1434 (1983)
- 15) 富田, 船津, 東, 白倉, 山本: 機械学会論文集, **50**, B 2361 (1984)
- 16) Möller, H., Pust, J.: Chem.-Ing.-Tech. **57** A 402 (1985)
- 17) Hauser, G., Sommer, K.: Proc. Pneumatech **3**, 199 (1987)
- 18) Krambrock, W.: Chem.-Ing.-Tech. **54** 793 (1982)
- 19) 森山, 森本, 岩本, 尾上, 是方: 化学工学, **52** 421 (1988)
- 20) Wirth, K.-E., Molerus, O.: Ger. Chem. Eng. **4** 278 (1981)

磁性流体中の粒子配列構造について

増馬 慶孝* 古内 正美* 後藤 圭司*
Yoshitaka Masuma Masami Furuuchi Keishi Gotoh

1. は し が き

磁性流体は強磁性体であるフェライトなどの微粒子を水などの液体中に分散させたコロイド溶液である^{1,2)}。界面活性剤の添加により粒子の分散安定性はきわめてよく、遠心力や磁界をかけても粒子の沈降や凝集は認められず、見かけ上磁性を持った液体として振る舞う。磁性流体はその特異な性質を利用して磁気シールや軸受け³⁾ プリンター用のインク⁴⁾、比重差分離⁵⁻⁷⁾ などに応用される一方、その磁氣的、流体力学的な性質の理論的な検討も加えられている¹⁰⁾。

数 μm から数十 μm 程度の非磁性粒子が平面上の磁性流体薄層中に単層で分散している系に外部から磁界をかけると、その方向と強さ、あるいは粒子濃度に応じて粒子は鎖状や格子状の配列構造を形成する。これについて実験あるいは計算機シミュレーションによる検討が加えられている¹¹⁾。この現象は固体から液体への相変化に対する原子の配列構造や、磁性流体を構成する磁性コロイド粒子の凝集状態などの可視化モデルとして用いられる。また電磁波や音波のフィルター、回折格子あるいは偏光板などへ応用も考えられている^{12,13)}。

本稿では磁性流体薄層中に単層で分散する非磁性粒子の配列構造に与える外部磁界の強度と方向、あるいは粒子濃度の影響に関する研究報告をまとめて概説する。はじめに磁性流体の性質と磁界中に置かれた粒子のもつエネルギーに関する基礎的な知識にふれ、次に磁性流体薄膜中の粒子分散構造を述べる。

2. 磁性流体の性質

物質は磁界中で示す性質に応じて、強磁性体、反強磁性体、反磁性体、常磁性体に分類できる。鉄やニッケル

などの強磁性体は磁界中におかれると非常に強く磁化する性質をもつ。一般に磁化曲線はヒステリシスを示し、他の磁性体に比べ高い磁化率をもつ。反強磁性体は多くの酸化物にみられる。その磁化の値はほとんどゼロを示すが、これは外部磁界をかけたとき原子の磁気モーメントが作用しあって同じ方向に向かないためである。反磁性体と常磁性体は外部磁界をかけると弱い磁化を示し、その値は磁界の大きさに比例する。反磁性体は磁界と逆向きの磁化を生じ、その磁化率は負となる。常磁性体では原子の熱振動の影響が強く、磁界をかけても原子の磁気モーメントは磁界方向に揃わない。そのため磁化率は $10^{-2} \sim 10^{-5}$ と極めて小さい。また磁化曲線はヒステリシス現象を示さない。

磁性流体はその性質から超常磁性体に分類される。超常磁性体は常磁性体の磁化の性質をもつことに加えて、磁化は強磁性体と同程度の大きな値を示す。これは通常の物質が原子の磁気モーメントによって磁化するのに対し、磁性流体は強磁性体のコロイド粒子の磁気モーメントによって磁化するためである。したがって磁界を印加すると容易に磁化するが、比較的低い磁界で飽和磁化に達する。また磁界を取り去ると磁化はゼロとなりヒステリシス現象を示さない。

3. 磁性粒子相互に作用する力

2個の磁性粒子 A と B が距離 r_{AB} だけ離れて存在するとき、 B における磁位 ϕ_B は次式で表される (Fig. 1)。

$$\phi_B = \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{M_A \cos\theta_A}{r_{AB}} \quad (1)$$

ここで、 M_A は粒子 A の磁気モーメント、 θ_A は粒子 A の磁気モーメントと2個の粒子の中心を結んだ線とのなす角である。また μ_0 は真空の透磁率である。粒子 A から B への方向を R 、これと直角の方向を θ とする。粒子 A がつくる B での磁界 $\vec{H}_A$ の R と θ 方向成分

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

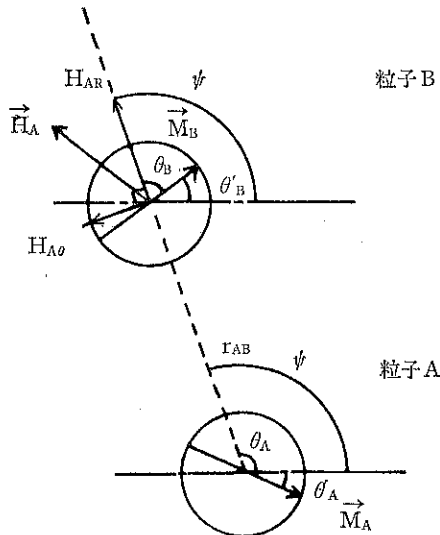


Fig. 1 2つの磁性粒子間に働く力

はそれぞれ

$$H_{AB} = -\frac{\partial \phi_B}{\partial r_{AB}} = \frac{1}{2\pi\mu_0} \frac{M_A}{r_{AB}^3} \cos \theta_A \quad (2)$$

$$H_{A\theta} = -\frac{1}{r_{AB}} \frac{\partial \phi_B}{\partial \theta_A} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{M_A}{r_{AB}^3} \sin \theta_A \quad (3)$$

また磁界 $\vec{H}$ の中にある磁気モーメント $\vec{M}$ の磁石のポテンシャルエネルギーは

$$U = -\vec{M} \cdot \vec{H} \quad (4)$$

したがって粒子 B のもつエネルギーは次式で表される。

$$\begin{aligned} U_{AB} &= -\vec{M}_B \cdot \vec{H}_A \\ &= -M_B \cos \theta_B H_{AB} - M_B \cos \left(\theta_B + \frac{\pi}{2} \right) H_{A\theta} \\ &= -\frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{M_A M_B}{r_{AB}^3} \{ 2 \cos \theta_A \cos \theta_B - \sin \theta_A \sin \theta_B \} \end{aligned} \quad (5)$$

この系に外部磁界が作用する場合、粒子の磁気モーメントと磁界のなす角を θ_A' , θ_B' 、粒子の中心を結んだ線と磁界のなす角を ψ とすれば粒子間の相互作用のエネルギーは

$$\begin{aligned} U_{AB} &= -\frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{M_A M_B}{r_{AB}^3} \{ 2 \cos(\theta_A' - \psi) \cos(\theta_B' - \psi) \\ &\quad - \sin(\theta_A' - \psi) \sin(\theta_B' - \psi) \} \end{aligned} \quad (6)$$

外部磁界によるエネルギーは

$$U_{EB} = -H M_B \cos \theta_B' \quad (7)$$

N 個の粒子を含む系における粒子間の相互作用のエネルギーは着目粒子とその周りのすべての粒子との相互作用のエネルギーの合計として次式で与えられる。

$$\begin{aligned} U_{ij} &= -\sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{M_i M_j}{r_{ij}^3} \{ 2 \cos(\theta_i' - \psi) \cos(\theta_j' - \psi) \\ &\quad - \sin(\theta_i' - \psi) \sin(\theta_j' - \psi) \} \end{aligned} \quad (8)$$

ただし、添字 i と j はそれぞれ粒子 i と粒子 j に対する値を示す。

4. 磁性流体中の非磁性粒子の配列構造

磁性流体中に非磁性粒子が分散する Fig. 2 の系では各粒子は空孔すなわち反磁性体とみなすことができる。したがって外部磁界が印加されると各非磁性粒子には磁界とは反対方向に反磁気モーメント M が作用する。

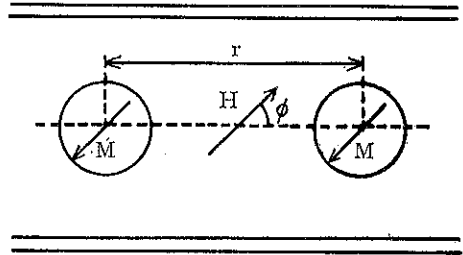


Fig. 2 磁性流体薄層中の2つの非磁性球状粒子 (孔)¹²⁾

$$M = -V_p x_{eff} H \quad (9)$$

また粒子が持つエネルギーは Eq. (4) より

$$U_H = V_p x_{eff} H^2 \quad (10)$$

ここで H は外部磁界、 V_p は粒子の体積である。また x_{eff} は流体の有効体積磁化率で次式で与えられる。

$$x_{eff} = \frac{x \cdot \mu_f}{\mu_f + (N_s - N_p)x} \quad (11)$$

ただし μ_f は磁性流体の透磁率、 x は磁性流体の磁化率である。また N_s と N_p はそれぞれ磁性流体と粒子の反磁界係数で、印加磁界方向と粒子の形状に依存する。ここで取り扱う平面膜状の磁性流体に非磁性粒子が単層で分散する系では膜と磁界の方向がなす角度を ϕ とすると $\phi = 90^\circ$ のとき $N_s = 1$ 、 $\phi = 0^\circ$ のとき $N_s = 0$ となる。また球に対しては磁界の方向に関係なく $N_p = 1/3$ である^{12,14)}。距離 r 離れた2個の同一非磁性粒子間の磁気相互作用のエネルギー U_{pp} は、Eq. (6) より

$$U_{pp} = -\frac{1}{4\pi\mu_f} \frac{M^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \psi) \quad (12)$$

ただし ψ は2個の粒子の中心を結んだ線と印加磁界の方向がなす角度、 $\theta_A' = \theta_B' = \pi$ である。したがって磁性流体中の1個の非磁性粒子が持つエネルギー U_i は

$$U_i = U_{pp} + U_H \quad (13)$$

であらわされる。Eq. (12) からわかるように ψ の値に応じて粒子間には引力あるいは斥力が作用し、それぞれ $\psi = 0^\circ$ と 90° のとき最大となる。このため多数個の粒子が分散する層に平行な磁界が印加されると各分散粒子

は磁界の方向に吸引し合って鎖状の配列をつくり、またこれと直角な方向には反発し合って縞状の構造をつくる。

Fig. 3 (a) は Skjeltorp¹²⁾ による実験装置の概略図である。スペーサーによって 5 μm の間隔に調整された

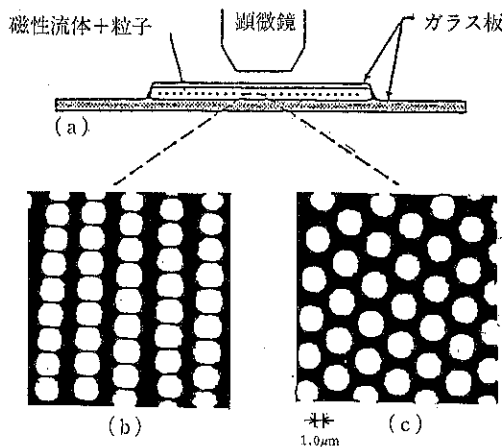


Fig. 3 (a)磁性流体薄層中に単層分散された非磁性粒子¹³⁾
(b)磁性流体層に平行な磁界をかけたときの鎖状粒子配列
(c)磁性流体層に垂直な磁界をかけたときの格子状粒子配列

スライドガラスとカバーガラスの間に挿入した磁性流体中に直径 1.9 μm のポリスチレン球を単層で分散させ 1 対のヘルムホルツコイルによって外部から一様に磁場をかける。Fig. 3 (b), (c) に示したように外部磁界と磁性流体層とのなす角度が $\phi=0^\circ$ のときはポリスチレン粒子は磁界の方向に鎖状構造を形成し、 $\phi=90^\circ$ のときは格子状となる。Skjeltorp¹³⁾ の実験によれば格子状から鎖状への配列構造の変化は $\phi=70^\circ$ 付近で生じる。Davies ら¹⁵⁾ の計算機シミュレーション実験によれば $\phi=60^\circ$ 付近で配列構造変化の境界が存在する。格子状あるいは鎖状の配列構造の安定性は粒子のブラウン運動の影響を受ける。Skjeltorp¹²⁾ はこのような粒子構造の安定性の尺度として磁気相互作用のエネルギーと熱運動エネルギーの比で表されるパラメータ γ を導入した。

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\mu_f} \frac{M^2}{r^3 k_B T} \quad (14)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。磁界強度が高く粒子が大きい場合には $\gamma \gg 1$ となり分散粒子の配列構造は安定する。一方、磁界強度や粒子径が小さく $\gamma \ll 1$ の場合はブラウン運動によって粒子配列は崩れ、ランダム分散状態に近づく。このような規則的な粒子配列からランダムな配列への変化は金属原子が変態する過程に類似していることからメルティングと呼ばれ

る。メルティングが生じる γ の境界値は $\gamma_c=60\sim66$ 程度とされている。

5. 粒子配列構造の計算機シミュレーション

磁性流体薄層中の分散する非磁性粒子がつくる鎖状あるいは格子状の配列構造に与える印加磁界強度、粒子濃度、粒子径の影響が 2 次元の計算機シミュレーションによって検討されている¹¹⁾。

Figs. 4 (a), 5 (a) は Davies ら¹⁵⁾ によるモンテカルロシミュレーションの結果の一例であり、それぞれ磁性流体薄層に 1000 個の球状の非磁性粒子 (直径 1 μm) が単層し分散する系 (体積分率=0.16) に外部磁界が層と直角または平行に加えられている場合である。ここで粒子の位置は各非磁性粒子に加わるエネルギー (Eq. (13)) が最小となるように繰り返し試行計算して定められてい

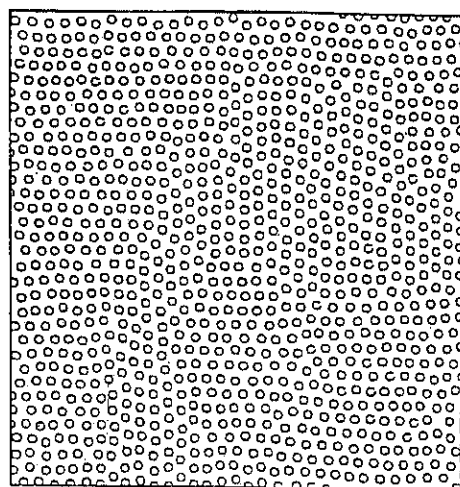


Fig. 4(a) 層に垂直な外部磁界をかけたときのモンテカルロシミュレーション¹⁵⁾

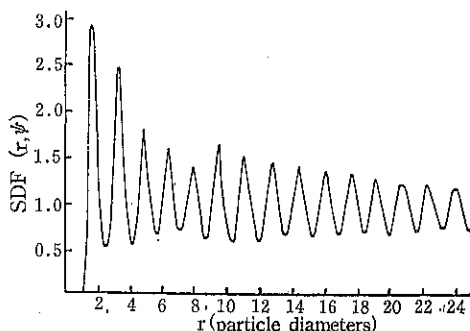


Fig. 4(b) Fig. 4(a) に対応した空間分布関数半径方向、ただし $dS=2\pi r dr$, $dr=(\text{粒子直径}) \times 0.1$

る。シミュレーションの結果は Figs. 3 (b), (c) に示した実験結果をよく表している。Figs. 4 (b), 5 (b) は Figs. 4 (a), 5 (a) の粒子配列に対応した空間分布関数 $SDF(r, \psi)$ を示す。ただし空間分布関数は次式のように定義される^{16,17)}。

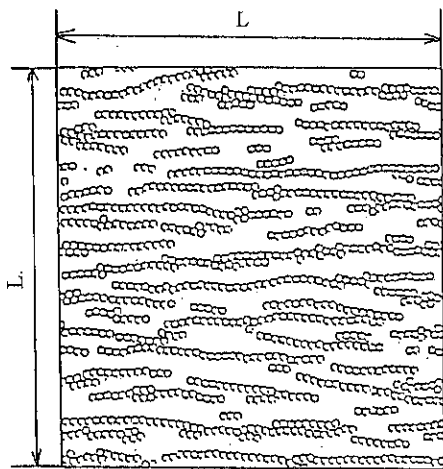


Fig. 5(a) 層に平行な外部磁界をかけたときのモンテカルロシミュレーション¹⁶⁾

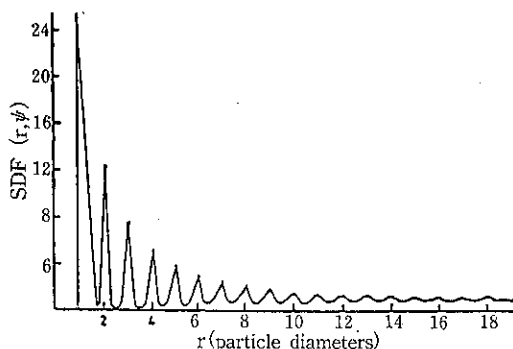


Fig. 5(b) Fig. 5(a)に対応した空間分布関数横方向、ただし $dS=Ldr$, $dr=(\text{粒子直径}) \times 0.1$

$$SDF(r, \psi) = \frac{n(r, \psi)}{dS} / \bar{n} \quad (15)$$

ここで ψ は 2 個の粒子の中心を結んだ線と外部磁界のなす角度、 $\bar{n} = (N/L^2)$ は平均粒子密度、 $n(r, \psi)$ 単位面積当たりの平均粒子個数、 dS は面積要素である。 ψ は外部磁界と磁性流体層とのなす角度 ϕ と一致する。Fig. 4 (b) において、つまり $\phi = 90^\circ$ の場合には周期的な鋭いピークがみられ、規則的な構造となっていることがわかる。一方、Fig. 5 (b) において、つまり $\phi = 0^\circ$ の場合には粒子直径の整数倍でピークが現れ、接触して鎖を形成する粒子の存在を示している。

Popplewell ら¹⁸⁾は粒子濃度と鎖の長さの関係をシミュレーション実験から求め、実験結果と比較している。彼らの結果によれば、鎖を形成する粒子個数 n と粒子濃度 C の間には次式の関係がある。

$$n \propto C^{3/2} \quad (16)$$

上式の関係は実験とシミュレーション結果の間はかなりよい一致がみられる。また粒子径を種々変えた計算機シミュレーションの結果から、鎖の長さは粒子径によっても変化し n と粒子径 D の間には次式の関係がある。

$$n \propto D^2 \quad (17)$$

これらの関係は実験的にえられたものであり $n \propto C$ (文献19) または $n \propto C^2$ (文献20, 21) の関係も報告されており検討の余地は残されている。

5. あとがき

磁性流体薄層中に非磁性粒子が単層で分散する系に磁界をかけると、粒子はさまざまに配列することを概説した。ここで述べた以外にも磁性粒子あるいは非球状粒子が分散する場合を検討した報告²²⁻²⁴⁾もあるが、このような現象は未検討な部分が多く、理論的にも十分に解明されているとはいえない。応用についても具体化されている例は少ないが先に述べた応用例以外にも、粒子層の充填構造の制御などへの応用も考えられる。現象の解明およびその応用を含めて今後の研究の発展が期待される。

引用文献

- 1) Rosensweig R. E.: *Encyclopedic Dictionary of Physics*, Suppl., 4, 111 (1971)
- 2) 可知裕次: 固体物理, 8, 449 (1973)
- 3) 佐川敬: 固体物理, 8, 455 (1973)
- 4) Rosensweig R. E.: *Chem. Eng. Prog.*, 53 (1989)
- 5) 下飯坂潤三, 中塚勝人, 藤田豊久: 日本鉱業会誌, 93, 23 (1977)
- 6) 下飯坂潤三, 中塚勝人, 藤田豊久, 俣川恭輔: 日本鉱業会誌, 95, 199 (1979)
- 7) 藤田豊久, 中塚勝人, 下飯坂潤三: 日本鉱業会誌, 96, 1108 (1980)
- 8) Khalafalla S. E., G. W. Reimers: *SEPARATION SCIENCE*, 8, 161 (1973)
- 9) 野北舜介, 池口 隆, 村守 清, 風間三郎, 境 弘夫: 日立評論, 59, 63, 68 (1977)
- 10) Kamiyama S., A. Satoh: *J. Colloid and Interface Science*, 127, 173 (1989)
- 11) Chantrell R. W., A. Bradbury, J. Popplewell,

- S. W. Charles: *J. Phys.D*, **13**, 123 (1980)
- 12) Skjeltnorp A. T.: *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2306 (1983)
- 13) Skjeltnorp A. T.: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2587 (1984)
- 14) 霜田光一, 近角聡信編: 大学演習, 電磁気学, (裳華房, 1956)
- 15) Davies P., J. Popplewell, G. Martin, A. Bradbury, R. W. Chantrell: *J. Phys. D*, **19**, 469 (1986)
- 16) Bradbury A., J. Popplewell, S. W. Charles: *J. Appl. Phys.*, **53**, 2742 (1982)
- 17) Menear S., A. Bradbury, R. W. Chantrell: *J. Magn. Magn. Mater.*, **43**, 166 (1984)
- 18) Popplewell J., P. Davies, A. Bradbury, R. W. Chantrell: *IEEE Trans. Magn.*, **22**, 1128 (1986)
- 19) De Gennes P. G., P. A. Pincus: *Phys. Kondens Materie*, **11**, 189 (1970)
- 20) Jordan P. C.: *Mol. Phys.*, **38**, 769 (1979)
- 21) Jordan P. C.: *Mol. Phys.*, **25**, 961 (1973)
- 22) 神山新一, 佐藤 明: 日本機械学会論文集(B編), **53**, 3009 (1987)
- 23) 神山新一, 佐藤 明: 日本機械学会論文集(B編), **54**, 87 (1988)
- 24) Skjeltnorp A. T.: *J. Appl. Phys.*, **57**, 3285 (1985)

特許一言メモ No. 108

—改正された特許明細書の書き方—

昭和63年1月より, 特許実用新案の明細書の書き方が次の要領で作成するように改正されている。

- (1) 願書の右肩に IPC (国際特許分類) 記号を記入。
- (2) 明細書の「発明(考案)の詳細な説明」の欄には原則として下記の見出しをつける。
 イ「発明(考案)の目的」には
 「産業上の利用分野」
 「従来技術」
 「発明(考案)が解決しようとする課題」
 ロ「発明(考案)の構成」には
 「課題を解決するための手段」

「作用」

「実施例」

ハ「発明の効果」

- (3) 発明(考案)の特徴を最もよく表わす図面を第1図とする。
- (4) 図の主要な部分の名称は, 図面の中にもなるべく符号とともに記入する。
 なお, クレームは改善多項制の採用により, 「請求項」の形をとっている。
 (特許法(実用新案法)施行規則を参考)

(特許室)

コスタリカ出張記

花市 敬正*
Takamasa Hanaichi

まず、コスタリカと聞いて正確な位置を知る日本人はどの位いるであろうか？ 日本から空路ロサンゼルスかニューヨークを経、さらに南下すること6時間余、交通の発達した今日でも、時間的に、やはり遠い国であるという認識である。コスタリカは北緯10°の中央アメリカにあり、南はパナマ、北はニカラグアに接し、政情不安

の多いラテンアメリカの国々の中にありながら「自由の国」あるいは「中央アメリカのスイス」といわれ、軍隊を持たない中立国として、政情が安定している国の一つである。面積約5万平方キロ、九州を少し大きくした程度の小さい国に270万人の人口を擁している。熱帯域にあって平野部では年平均30°C程度に達し、熱帯密林が

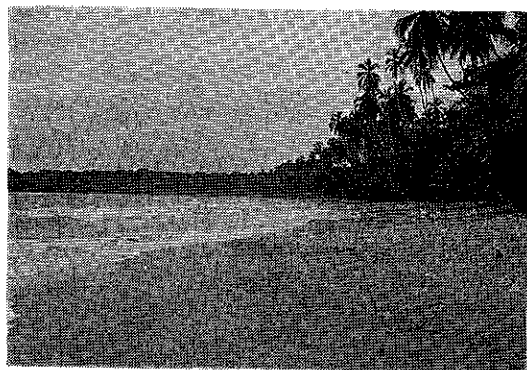
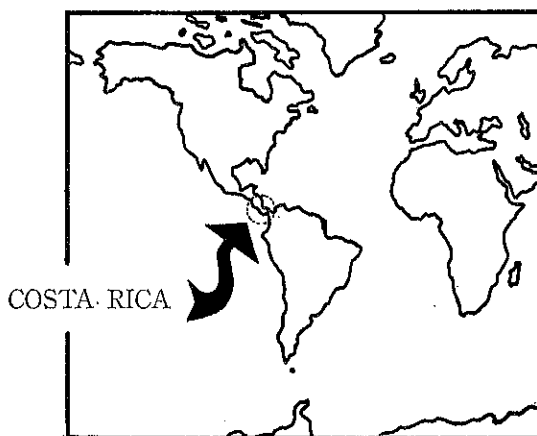


Fig. 1 カリブ海側のカウイタ国立公園の海岸。熱帯密林が海岸線まで迫っている。



Fig. 2 標高2,000メートルの高原にある農村風景。ここでは放牧とポテト、オニオン等を産する。

* 名古屋大学医学部 中央顕微鏡室電子顕微鏡室
(〒466 名古屋市昭和区鶴舞町65)
Tel. (072) 741-2111



Fig. 2' カリブ海の海岸沿いにヤシの木の林の中を通る国道。道路を横切るヤシガニをよく見かける。写真左はすぐカリブ海である。

海岸線まで迫っているが、首都サンホセ、その他主要都市は高度1,000メートルから1,200メートルの内陸中央部の高原にあり、年中平均気温が21℃、日本で例えば常に夏の上高地に居るようなものである。年間を通せば全く雨のない12月から4月の乾期と、5月から11月の雨期に分かれる。雨期の午後は道路が川になる位、断続的に強い雨が降るにもかかわらず、午前中は一面青空が拡がり、南国特有の強烈な陽射しがあり、又15℃まで気温が下がるのもこの時期である。国語はスペイン語のみで、英語は大学や公的機関の一部にのみにしか通用せず、単独行動の時は辞書が必携となる。そんな国へ8月5日より5週間、私は単独で電子顕微鏡の技術指導のために出張した。

コスタリカ大学では毎年6月から半年間ラテンアメリカの国々の研究者、技術者を対象に電子顕微鏡の操作法と、これを用いての研究法の研修会を開催している。これはラテンアメリカの中では一番盲率が低い事、政情が安定している事、設備が整っている事等で日本からの援助が容易なため技術移転を名目に、この大学の電子顕

微鏡施設が担当し本年で8回目である。研修生は96名の応募者から厳選された12名で、国籍は、メキシコ、ガマラ、エルサルバドル、パナマ、ドミニカ、コロンビア、ペルーと地元コスタリカ、年齢は20代から40代、専門は医師、病理学者、検査技師、物理、セラミック等多岐にわたり、それぞれ研修生がテーマを持込んで電子顕微鏡での研究法を学ぶことを目的としている。ティーチングスタッフはコスタリカ大学から教授3名、アシスタント5名と日本からは前期及び後期専門家として各1名の構成で、カリキュラムは、午前8時から6時まで午前、午後各4時間の研修である。一週は月曜が講義、火、水、木曜が実習、金曜が実習とセミナー又は試験を繰返し、内容は、電子顕微鏡の原理、操作法、試料作製法、写真技術、データーの読み方、論文のまとめ方等等である。これを受けて私は前期専門家として電子顕微鏡の原理、操作法、試料作製法を担当した。又、全く予定外であったが、装置の修理とその方法を施設職員にも指導をおこなった。英語の話せる研修生は3名、筆談なら解かる人は7名あり、実技指導にはあまり不自由は感じなかった。講義については、当施設のセンター長であり本年の研修会のコーディネーターでもある Mrs. ジョリアナは5年間名古屋大学に留学の経験をもち、在学中は日本語で充分意志が通じえたので、私の期待は日本語から直接スペイン語へ通訳してもらえるものと思込んでいたが、帰国後ほとんど日本語を忘れてしまったらしく、結局日本語の原稿は英語で話し、彼女がスペイン語に通訳することになったのは、誤算であったと反省している。しかし、結果については相応の実効があったものと確信している。

土曜、日曜は休みであり研修生やスタッフの人達に連れられ、スペイン語の辞書片手に観光をした。先ず行ったのは主都サンホセのダウンタウン、大学や私のホテル



Fig. 3 研修会実技講習風景。中央の女性は研修責任者の Mrs. ジョリアナ。



Fig. 4 セントラルパークの風景。手前の広場では時には大道芸があり、後の屋台では金細工、皮加工品等の民芸品を売っている



Fig. 5 闘牛場の前の広い駐車場では毎日曜に市朝がたつ。くだもの、やさい、雑貨が主で、写真はマンゴ、マモンチーノ（竜眼に似たくだもの）ピニャ（パイナップル）の売りもの。

は郊外にあり、市の中心部まで直線で約4キロ位、バス20分、料金は6クローネ、日本円で約10円、タクシーで100クローネ（約180円）。サンホセは人口約27万人、治安は良いと聞いていたが「スリの捕り物の現場を目撃するにおよんで気を引締めた次第である。中心部セントラルパークでは日曜日ともなれば、その広場で大道芸、民族音楽や踊り等が整然と演じられ、又民芸品を売る屋台が所狭しと並び大変な賑いである。その地下はコスタリカ国営銀行が管理する金の博物館となっている。これはインカの流れをくむコスタリカの原住民の遺跡から発掘した金細工を一堂に集めたもので、大きいものでは直径30センチ位の円盤状の首飾りから小さいものではループを使わないと見えない位小さなカエルのお守り様のものまで数万点を展示してあり一見の価値は十分あった。但し、入場は無料であるが撮影はさせてもらえないのは残念であった。

5週間の短い滞在であったが、折にふれ、ラテンアメリカ系の人達の陽気に助けられ、研修生やスタッフの中に容易に透け込むことができた。ある日ガテマラから来ている研修生のバースデーパーティーに招待され、日本酒一本持って、その研修生のアパートに出向いた。そこには数人の研修生とその夫人や女友達が、すでにサンバ、ボサノバ、etc ラテンのリズムと強力な酒テキーラで十分な雰囲気が出来上がっており、夜を徹して陽気に踊っていたようだ。私は午前0時過ぎには酔いつぶれて……！ 又帰国直前に2泊3日の研修旅行の時、朝食後と夕食前にはセミナーと講議があるものもの、夜は例によって飲んで睡って、翌日のセミナーや密林のハイキングにも影響を残さない彼等のスタミナあるいは要領の良さにはいささか感心した次第である。

気候良し、人良し、食べ物良し、あとはスペイン語を解し、ラテンのリズムに合わせることができれば大変楽しい国である。少なくとも表面上は！

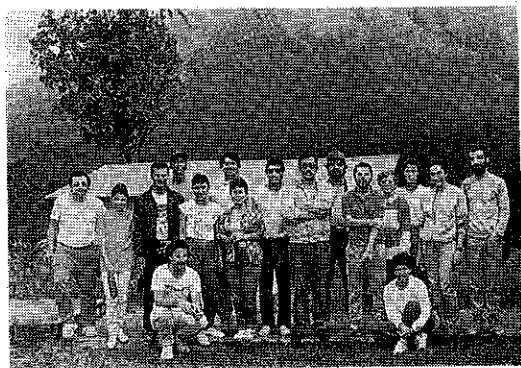


Fig. 6 研修旅行での記念撮影
研修生とスタッフ

クロマトグラフィー技術の粒度分布測定への応用

—FFF 法と HDC 法—

Application of Chromatographic Technique to Measure Size Distribution of Submicron Particles.

—FFF and HDC Methods—

森 康維*

Yasushige Mori

1. はじめに

ファインセラミックスを代表とする先端技術材料にみられる粉体は、高機能・微細化し、それにともない物性評価技術の進歩は著しい。とりわけ粒度分布測定分野では、新しい原理に基づく手法の開発が盛んになった。ここでは近年粉体工学の分野で紹介された FFF (Field Flow Fractionation) 法および HDC (Hydrodynamic Chromatography) 法というクロマトグラフィー技術を応用した粒度分布測定法について解説する。

この両方法と、SEC (Size Exclusion Chromatography) 法は液体クロマトグラフィーを利用し、簡便に平均粒径及び粒度分布を測定しようとする技術である。これらの方法は、1960～70年代に開発もしくは一般化した比較的新しい方法で、分析化学の分野で主に研究されてきた。また粒径分布の中心がサブミクロンである高分子ラテックスの粒子径 (分子量) の測定手段として、早くから注目されてきた。何故なら従来サブミクロン領域の粒径測定法としては、直接的ではあるが操作の煩雑な電子顕微鏡観察法の他には、動的光散乱法程度しか見当らなかったためである。

排除クロマトグラフィーと呼ばれる SEC は、GFC (ゲル濾過クロマトグラフィー) とか GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) と言う名前が知られている。最近では統一して SEC と総称するようになってきた。この方法は、多孔質粒子を充填したカラムを用い、数 nm のかなり小さい粒径範囲の物質分離を目的とし、主に分取用に

開発された。

FFF 法は1966年 Giddings⁶⁾ によって、HDC 法は1974年 Small²⁷⁾ によって提案された分離分析技術であり、総説や成書も数多く発表されている^{4,5,9,11~13,22~26,33,36,39,44)}。前者は (作用場) 流動分画法、後者は流体力学的クロマトグラフィー法という和名で紹介されている^{15,17,18,26)}。粉体のサブミクロン化に伴い、粉子特性評価法が世界的に再検討される傾向で、粉体工学会でも平成元年からサブミクロン粒度測定グループ会が発足し、従来からの測定手法の他に上述の方法を加え、測定方法・装置間の比較検討を行なうことになった。このような気運の高まりにつれ、FFF 法や HDC 法による粒度分布測定装置の商品化開発が盛んになり、すでに数社から販売され、今後一測定手法として確立すると考えられる。

2. 測定法の概念と分類

2.1 FFF 法

装置の構成は、Fig. 1 に示すように高速液体クロマトグラフィーとほぼ同一で、分離部に当たるカラムを FFF 特有の装置に置き換えたと考えてよい⁵⁾。

矩形断面流路から成る FFF の分離部 (流路) 入口に注入された試料粒子は、外力が加えられるとエネルギー準位の低い方 (Fig. 1 の拡大図の下方の壁方向) へ移動し、壁近傍に集まる。粒子は拡散力 (ブラウン運動) によって、上方向に拡散する。その結果粒子径に応じた濃度勾配を形成し、その程度は平均層厚さ (mean layer thickness of particle) l と呼ばれる特性値で評価できる。この平衡粒子濃度分布が形成される期間を緩和期間 (Relaxation または Equilibration period) と呼び、FFF 法特有のもので、検出時のピーク幅を減少させる

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

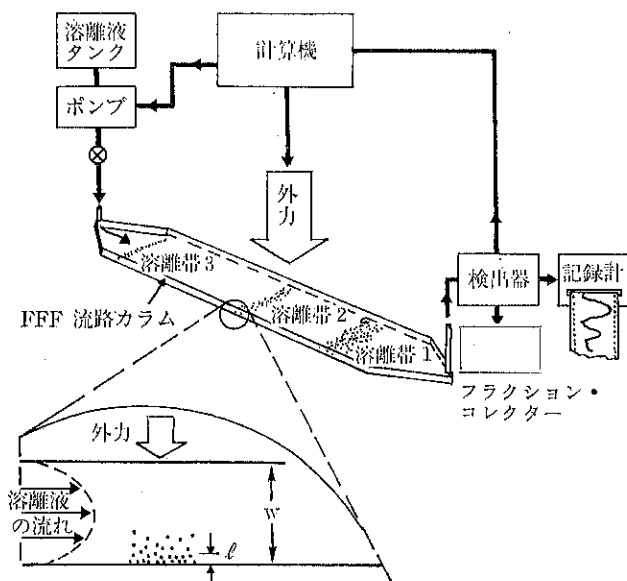


Fig. 1 FFF 実験装置の概念図 (文献5から採録)

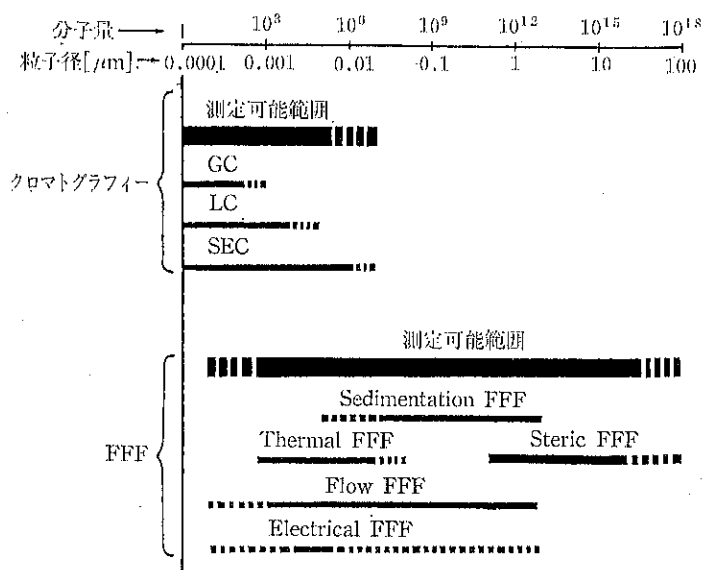


Fig. 2 FFF 法とクロマトグラフィー法の測定可能範囲。破線部分は、検討されていないか、よい結果の得られていない範囲を示す。(文献13から採録)

働きをする。なおこの期間は溶離液を流さない。試料中の最小径粒子でも、流路中心部の濃度は平均濃度よりかなり低くなるように操作条件を設定する。

つぎにこの状態で流路に溶離液を流す。これ以降は分析期間 (Analysis period) と呼ばれる。流れは層流状

態となるので、流速の速い位置 (流路中心近く) にある粒子は、より遠方に運ばれる。つまり平均層厚さ l が大きい粒子群 (溶離帯 1) は、分離部流路から速く流出し、他の粉子群 (溶離帯 2, 3) から分離される。

適用する外力 (作用場) によって、FFF は Fig. 2

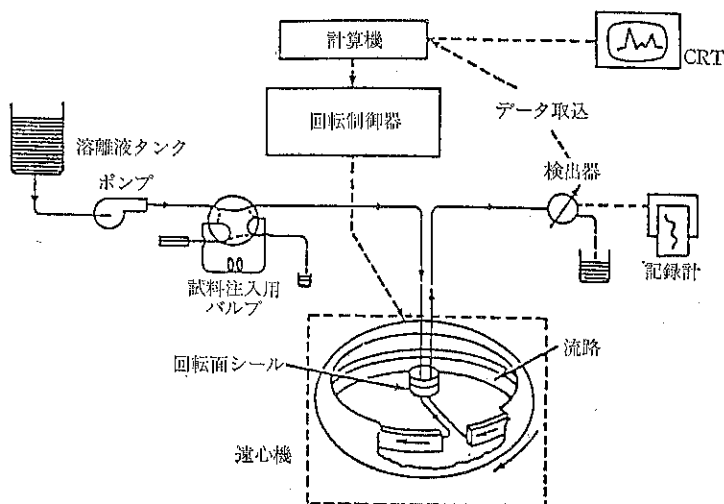


Fig. 3 Du Pont 社の SFFF 粒径分布測定装置。(文献25から採録)

に示したようなサブテクニクに分類できる¹³⁾。

Sedimentation FFF (遠心加速度場)^{6-8,33)}, Thermal FFF (熱勾配場)^{20,26,40)}, Flow FFF (十字流場)²⁷⁾, Electric FFF (電位勾配場)³⁾に関する研究は、主に Giddings とその協力者によって着手された。Magnetci FFF⁴²⁾も研究されている。

Steric FFF では、他のサブテクニク (Steric FFF に対して Normal FFF と言う) と異なる分離機構が発現する。作用場の種類によらず、その強さが大きい、粒子径が大きいために、平均層厚さ l が粒子径と同程度となり、もはや粒子を質点と考えられない条件 (立体効果, Steric Effect) が支配的となり、粒子径の大きい粒子が先に流出する。したがって Normal FFF から Steric FFF に変移する領域では粒子の分解能がなくなる。この方法は、主として $1\mu\text{m}$ 以上の粒子を対象として研究され、 $30\mu\text{m}$ 程度まで測定できるとされている¹⁰⁾。

そのほかに Janca らが精力的に研究している Flotation Focusing FFF²¹⁾, Giddings らの Hyperlayer FFF¹⁴⁾ がある。これらのサブテクニクは、作用場の方向に密度差のある溶離液を流し、粒子を壁面からはなれた点に濃縮しようとする技術である。吸着・沈着などの粒子と壁面間の相互作用を考慮する必要がなくなるが、粒子密度による分別は可能であるが、粒子径による分別ができないのが現状である。

FFF の代表的な装置構成として、理論的にも実験的にもよく研究されている、遠心加速度場を用いた SFFF を商品化した Du Pont 社の装置を Fig. 3 に示す²⁵⁾。

送液ポンプによって一定量の溶離液 (通常水溶液) がシステムに送られる。ループ体積 $50\mu\text{l}$ のパルプループ法で、試料は注入される。SFFF では外力として遠心力を用いるので、粒子の分別分離は遠心機内のロータに刻まれた矩形断面流路で達成される。粒子 (濃度) は、マイクロセル型紫外吸光度計で検出される。装置の制御と測定データ (吸光度の経時変化) の取り込みは小型計算機で行なう。流路の大きさは、幅約 25mm 、厚さ $250\mu\text{m}$ 、長さ約 60cm のリボン状で、HDC の装置と比較して、流路断面は大きく、長さは極端に短い。

特に Du Pont 社の装置の特徴は、遠心機の回転数を $18000\sim 50\text{rpm}$ (遠心加速度としては、 $34000\sim 0.4g$) の間で制御できることである。分析期間中に遠心加速度の強さを指数関数的に減少させるプログラム遠心加速度場 FFF (TDE-SFFF, 時定数 (Delay time) τ) は、Kirkland と Yau らによって開発された⁴³⁾。遠心力一定の FFF (CF-SFFF) に比べると、分離能をあまり低下させずに測定時間を短縮できる。粒子径分布が広いほどその効果は大きく、一例を Fig. 4 に示す²⁵⁾。CF-SFFF では、測定を短時間でやろうとすると小粒子径の分離能が困難となる。回転数を高くして、小粒子の分離能を上げると、 $0.3\mu\text{m}$ 径の粒子は2時間半後に検出され、その信号も非常に小さくなる。これに対して、TDE-SFFF では約20分で $0.09\sim 0.5\mu\text{m}$ の粒度分布測定が終了する。

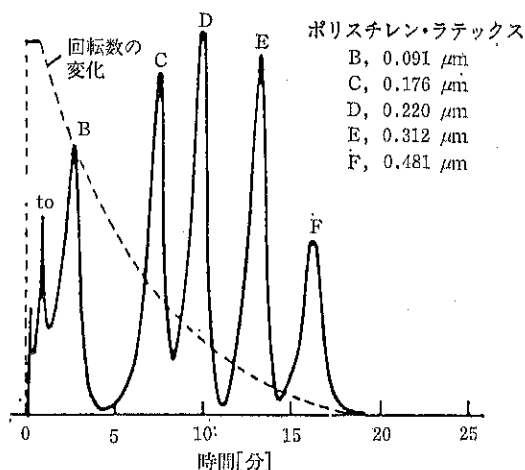
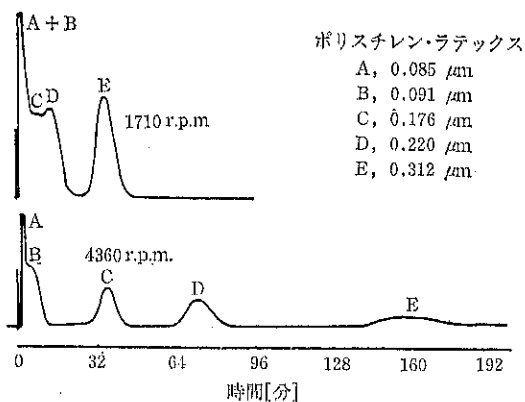


Fig. 4 一定遠心加速度場とプログラム遠心加速度場におけるフラクトグラム. TDE-SFFFの初期回転数 10000 rpm, $\tau=4.76\text{min}$. (文献25から採録)

2.2 HDC 法

HDC 法は、充填物を詰めたカラムを用いるカラム型 (Column HDC) と、中空の細管を用いる細管型 (Capillary HDC) に大きく分けられる。Fig. 5 にカラム型 HDC の装置図を示すが、液体クロマトグラフィーとまったく同一の構成である¹⁶⁾。充填物には、数十ミクロンの非多孔質体 (ガラスビーズ等) を用いるが、SEC の分離効果をもねらい、多孔質体を用いた研究もある。Fig. 5 のカラムを 10~100m 長さの細管に変えると細管型 HDC の装置構成となる。内径は数 100 ミクロン³⁰⁾ であるが、最近ではサブミクロン粒子測定のため、より細い管を用いる傾向にある⁴¹⁾。

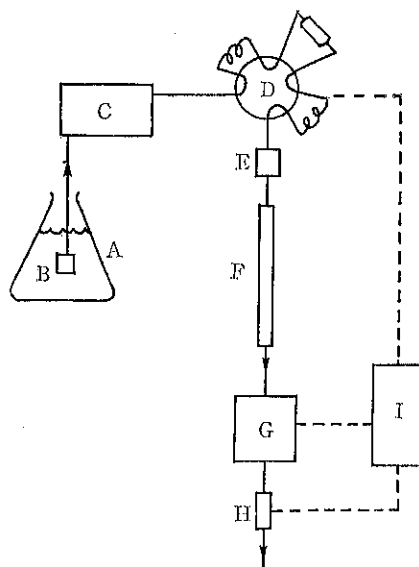


Fig. 5 カラム型 HDC 実験装置, (A)溶離液供給槽, (B)2 μm 径フィルター, (C)ポンプ, (D)試料注入バルブ, (E)2 μm 径フィルター, (F)HDC カラム, (G)検出器, (H)流量計, (I)計算機. (文献16から採録)

HDC における粒子の分離は、非多孔質充填物の間隙もしくは細管内で起こる。そこで HDC の分離機構の直感的な模式図として、Fig. 6 が一般に使われる¹⁰⁾。上段の図はカラム型 HDC の模式図であるが、理論を展開する際には、下段の図のような細管モデルを考える。細管内の層流状態の流れ場に存在するサブミクロン粒子は、激しくブラウン運動をしている。各粒子の中心は、管壁から粒子半径の位置まで存在できない。すなわち大粒子は、小粒子に比べて流速の速い管中心に存在することが判る。その結果大きい粒子が先に流出する。この立体障害に基づく分離機構は、FFF 法の立体効果と同じであるが、外力が作用していないので、流出時間の範囲がまったく異なる。粒子径が分子オーダーであってもカラム内の溶離液平均滞留時間で流出する。一方細管中心にしか存在できない大粒子では、溶離液の最大速度 (平均流速の 2 倍) で移動するので、平均滞留時間の半分の時間で流出する。このためカラム長さを長くして、溶離液の平均滞留時間を増加させないと、粒子径に対する分解能が向上しないことになる。

粒径分布測定装置の開発上の問題としては、カラム型における充填層内での粒子の目詰まりの発生、装置によるピークの広がり (Peak Broadening) などが、また細管型においてはサブミクロン粒子の測定のために極小

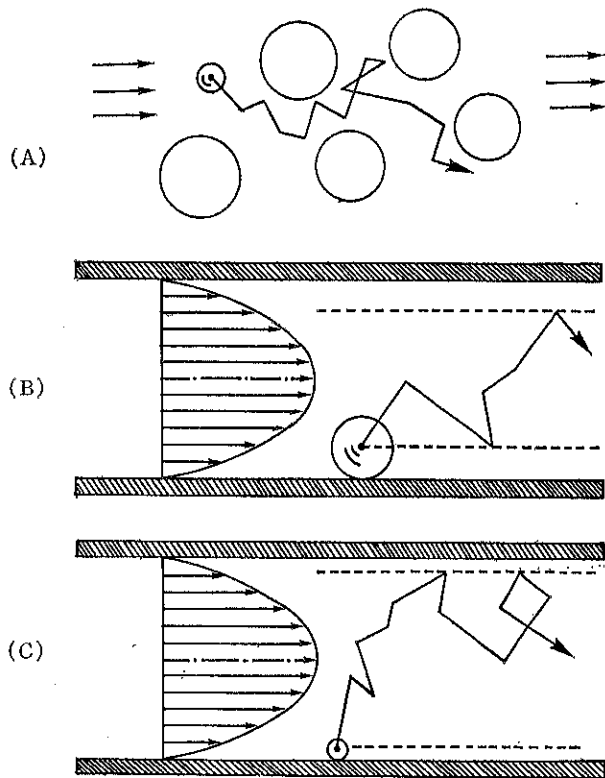


Fig. 6 HDC の分離機構の概念図。カラム型 HDC 内での粒子の移動の様子(A), 細管モデルまたは細管型 HDC 内での大粒子(B), 小粒子(C)の移動の様子。折れ線は粒子中心の移動を示す。(文献16から採録)

細管の採用, 高精度かつ安定な送液系の検討などがある。

カラム型 HDC はすでに数年前に商品化されたが, 上述の問題点のために流通していないようである。一方細管型 HDC はごく最近商品化された。その基礎となった研究の測定装置図を Fig. 7 に示す⁸⁵⁾。長さ 1~20m, 内径 10~50 μm の細管をカラムとすると必要流量があまりにも少ない。そこで微量流量の安定のために, 他に細管をつけて大半の液を系外に捨てている。さらに検出器直前で溶離液を再び加え, 検出部での滞留時間を短くし, 粒子径に対する分解能の向上を計っている。その結果サブミクロン粒子の測定が可能となったとしている。

3. SFFF の分離理論

3.1 粒子径と分析時間(保持時間)との関係

FFF の分離の原理を SFFF を例にして説明する。緩和期間及び分析期間中の流路内の粒子群に対して, 次のような仮定を考える。

- ① 粒子間および粒子と流路壁間には相互作用がない。(各粒子の運動は独立である。)
- ② 粒子は流路厚さ方向しか拡散しない。
- ③ 粒子を質点とする。
- ④ 流路厚さ方向の粒子濃度分布には擬平衡状態が成立している。

流路内の粒子移動量は, 流路壁から外力の向きと逆方向に x 軸を取ると,

$$J_x = -Ddc(x)/dx - Uc(x) \quad (1)$$

となる。ここで D は粒子の拡散係数, U は粒子に働く外力と抗力の釣合から求まる移動速度である。擬平衡状態では移動量は 0 であるから, 粒子濃度 $c(x)$ は次式となる。

$$c(x) = c_0 \exp(-x/l) \quad (2)$$

$l(=D/U)$ は粒子の大きさ(質量)に対応した平均層厚さ(mean layer thickness of particle)と呼ばれる。粒子の拡散係数に Stokes-Einstein の式を用い, 更に l は長さの次元を持つので, 流路厚さ w で割った無次元

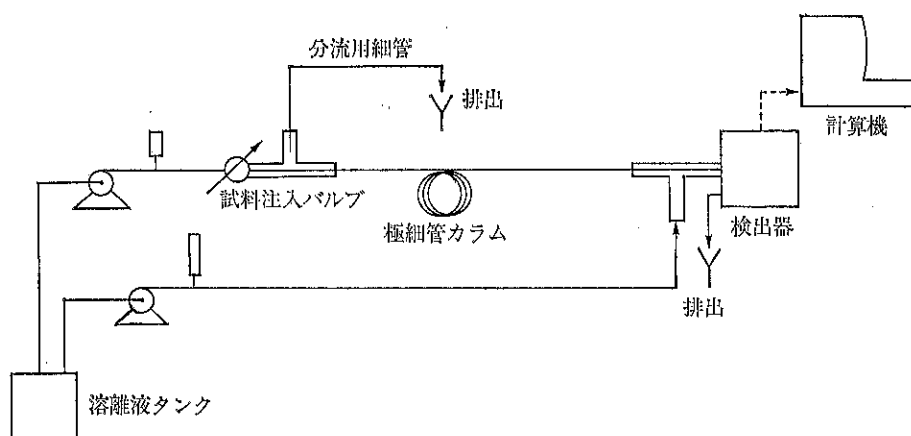


Fig. 7 極微細管を用いた HDC の実験装置. (文献35から採録)

数 (dimensionless layer thickness) λ を用いると,

$$\lambda = l/w = D/(Uw) = kT/(Fw) \quad (3)$$

となる。遠心加速度場では、外力 F は次式で表現できる。

$$F = \pi D_p^3 \Delta \rho G / 6 \quad (4)$$

k はボルツマン定数, T は絶対温度, D_p は粒子径, $\Delta \rho$ は粒子と溶離液の密度差, G は遠心加速度である。粒子が分離されるには, $\lambda \ll 1$ を満足する必要がある。

さて、粒子の平衡濃度勾配が達成された流路に溶離液を流すと、流路厚さが狭いため液は層流となる。保持比 (Retention Factor または Capacity Ratio) R は、粒子の平均移動速度と溶離液の平均移動速度 (平均流速 $\langle v(x) \rangle$) の比で定義される。すなわち(2式の粒子濃度と、層流の速度式 $v(x)$ から次式で表現される。

$$R = \langle v(x) \cdot c(x) \rangle / (\langle v(x) \rangle \cdot \langle c(x) \rangle) \\ = 6\lambda \{ \coth(1/2\lambda) - 2\lambda \} \quad (5)$$

一般には保持比が小さいことから次の近似式を用いる。

$$R = 6\lambda \quad \text{但し } R < 0.1 \quad (6)$$

$$R = 6\lambda(1 - 2\lambda) \quad \text{但し } R < 0.5 \quad (7)$$

さて R は、分離場に保持されない (unretained) 物質と保持される (retained) 物質の流出するまでの時間もしくは溶出液体積の比でも表現される。

$$R = t_0/t_R = V_0/V_R \quad (8)$$

遠心加速度場が分析期間中一定である CF-FFF では、(5式)もしくはその近似式(6式または7式と、(8式)から保持時間 t_R と λ すなわち粒子径の関係式が求まる。

Du Pont 社の SFFF のように遠心加速度場の強さが

次式のように変化する場合 (TDE-SFFF),

$$G = G_0 \quad t \leq \chi \quad (9)$$

$$G = G_0 \exp\{-(t-\chi)/\tau\} \quad t > \chi \quad (10)$$

λ 即ち R が時間の関数となるので、(8式の代わりに)次式を用いる。

$$L = \int_0^{t_R} \{R(t) \cdot \langle v(x) \rangle\} dt \quad (11)$$

$\chi = \tau$ とし、最も単純な近似式(6式)を用いると、粒子径と保持時間の関係は次式となる。ここで G_0 は初期の遠心加速度, L は流路長さである。

$$3 \ln(D_p) = \ln(\psi t_R/t_0) \\ \text{ただし } t_R \leq \tau \quad (12)$$

$$3 \ln(D_p) = (t_R/\tau) + \ln(\psi \tau/t_0) \\ \text{ただし } t_R > \tau \quad (13)$$

ここで、 $\psi = (36kT)/(\pi G_0 w \Delta \rho)$

(12式は CF-SFFF の粒子径と保持時間の関係でもある。この式は、試料の最小粒径と最大粒径の比の3乗が、それらの粒径に対応する保持時間の比になり、試料の粒径幅が大きいと測定時間が極端に増加することを示している。(13式では、粒子径の対数が保持時間に比例しており、遠心場の強さを指数関数的に減少させることで、測定時間を非常に短縮できることが判る。

分析期間中に変更できる他の変数には、流速と溶媒の種類がある。クロマトグラフィーというグラディエント・プログラム法で、測定時間の短縮が計れる。流速プログラミング以外では、粒子の擬平衡状態への移動速度と変数の変化速度の大きさが問題となる、いわゆる2次緩和効果(後述)に注意する必要がある。

3.2 立体効果^{27,29)}

作用場の強さが大きくなるか、測定対象の粒子径が大きくなると、(3)式から λ は小さくなり、粒子は壁近傍に濃縮され、ついには粒子の平均層厚さ l は粒子半径 a と同程度の大きさとなる。粒子は壁から粒子半径以下の領域には存在しないので、このことを考慮した粒子濃度分布から保持比 R を計算すると次式となる。

$$R = 6\gamma\alpha + 6\lambda \quad (14)$$

ただしこの式は(3)式と同様な近似の条件下で求めた式であり、 $\alpha = a/w$, γ は 1 に近い無次元実験パラメーターであり、粒子間および流路壁との相互作用の影響も含まれていると考えられる。Fig. 8 に示すように、通常の FFF とは逆に粒子径の大きい粒子の方が保持比は小さく、先に流出する²⁹⁾。この現象を FFF では立体効果 (Steric Effect) と呼んでいる。立体効果が現われると、 R に最小値が存在することになり、ある流出時間までに全粒子が流出する。すなわち、幅広い粒度分布を持つ粉体を測定する場合、立体効果のため流出液に 2 種類の粒径の粒子が含まれる可能性がある。そのような場合、立体効果の現われない測定条件を選択するか、予め大粒子を除去する必要がある。

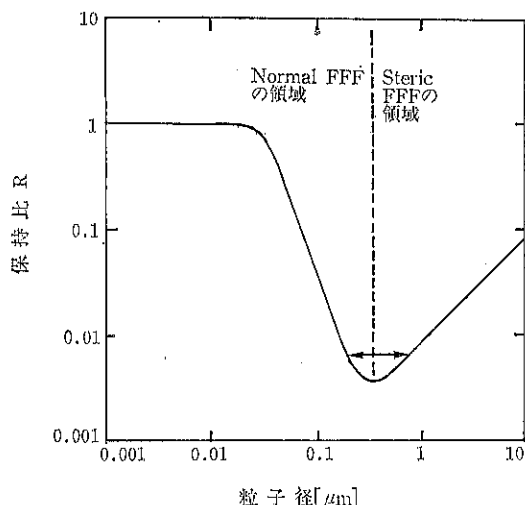


Fig. 8 立体効果が存在する際の粒径と保持比の関係、計算条件($w=254\mu\text{m}$, $\Delta\rho=0.5\text{g/cm}^3$, $T=298\text{K}$, $r=0.7$, $G_0=1000\text{g}$). (文献29から採録)

4. HDC の分離理論

4.1 粒子径と分析時間 (保持時間) の関係

立体障害のみを考えた場合、次のような仮定を考える

ことができる。

① 粒子間および粒子と流路壁間には相互作用がない。

(各粒子の運動は独立である。)

② 粒子の管軸方向の拡散は無視し、管径方向の粒子濃度は拡散により均一とする。

HDC では一般に保持比 R_F は次式で定義される。

$$R_F = t_R/t_0 = V_R/V_0 \quad (15)$$

この定義は、(8)式における FFF の場合の逆数になっている。また FFF の(5)式に対応して、 R_F は次式で表現される。

$$R_F = \langle v_p \rangle / \langle v_p \rangle \quad (16)$$

$\langle v_p \rangle$ は粒子の管軸方向の平均移動速度で、立体障害を考えた次式で表現できる。

$$\langle v_p \rangle = \frac{\int_0^{R_0-R_p} \{v_p(r) \cdot c(r) \cdot r dr\}}{\int_0^{R_0-R_p} \{c(r) \cdot r dr\}} \quad (17)$$

ここで、 R_0 , R_p は細管半径、粒子半径である。 $c(r)$ は、局所の粒子濃度であり、仮定から一定値になる。また、管軸方向の局所粒子移動速度 $v_p(r)$ は、局所の流体速度 $v(r)$ に等しいとすると、粒子の保持時間 (流出時間) t_R と粒子半径 R_p との関係は、次式となる。

$$t_0/t_R = 1 + 2(R_p/R_0) - (R_p/R_0)^2 \quad (18)$$

4.2 コロイド科学的問題

FFF と比較して、溶離液に関する条件を変えた研究が多く、粒子の流出挙動はその影響を大きく受けている。そこで Small は分離機構として、2.2 節での立体障害による流体力学効果の他に、溶離液のイオン強度と Van der Waals 力との効果を挙げているが、粒子と壁との相互作用力の効果としてまとめることができる。

細管壁と粒子間の相互作用として、Van der Waals 引力、Bron 反発力、電気二重層反発力を考慮すると、半径方向の粒子濃度分布は、

$$c(r) = c^* \cdot \exp(-\phi(r)/kT) \quad (19)$$

と表現できる。 $\phi(r)$ は溶離液のイオン強度、平板・球間の Hamaker 定数、粒子表面および壁面の電位の関数となる。

また流体力学考察をさらに進めると、粒子径と細管の径の大きさが同程度のため、粒子表面の各位置における流体の速度がかなり異なり、流体から受ける力の差によって、粒子に回転運動が生じる。その結果、管軸方向の粒子移動速度 $v_p(r)$ は、同一地点の溶離液の速度より遅くなる。

$$v_p(r) = v(r) - \gamma(r) \cdot \langle v(r) \rangle \cdot (R_p/R_0)^2 \quad (20)$$

(19)式で $\phi=0$, (20)式で $\gamma=0$ とした場合が, (18)式である。HDC では一般に, (19), (20)式を考慮して, 粒子の保持時間(流出時間) t_R と粒子半径 R_p との関係を(15)~(17)式から求める。

5. 測定例

5.1 FFF 法

動的光散乱法・電子顕微鏡観察法との比較³²⁾

コロイドシリカ(20~300 nm 粒径)の粒径分布を SFFF で測定し, 検出器出口で流出液を分画分取した。この分取した試料は, 粒径が揃っている。動的光散乱法(quasi-elastic light scattering, QELS)で測定するには都合の良い試料である。SFFF と QELS 法が示す粒径の相関関係を Fig. 9 に示す。QELS は若干粒径を大きく表示することを考えると, 両装置間の相関は良好と言える。

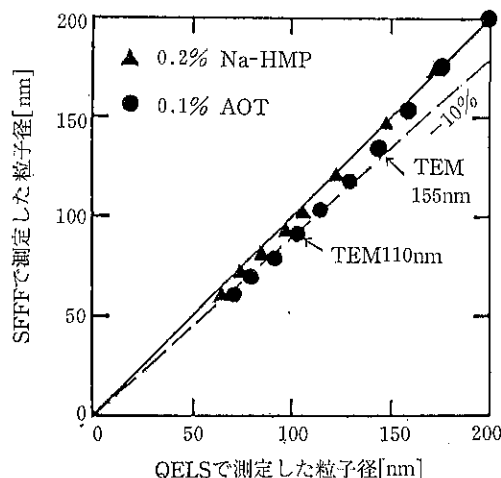


Fig. 9 SFFF と QELS によるコロイダルシリカの粒径測定値比較。

2 次緩和効果²⁸⁾

検出器の最大吸光度を示す保持時間から, (12), (13)式を使って粒径に変換した最大頻度粒径と, SFFF の遠心機の操作条件との関係を Fig. 10 に示す。TDE-SFFF で測定された最大頻度粒径は, 時定数の影響を大きく受ける。一定遠心加速度場 CF-SFFF の結果と等しくするには, 時定数を10分にする必要があるが, 測定時間は, CF-SFFF に比べて随分短縮され, プログラム遠心加速度場の有用性が判る。さらにクロマトグラム(吸光度と保持時間との測定曲線)を粒度分布に変換する

と, Fig. 11 になる。時定数が大きくなると, 最大頻度粒径が小さくすると共に, 分布の幅が狭くなる。試料は粒度の揃っている 305nm 標準ラテックスであること

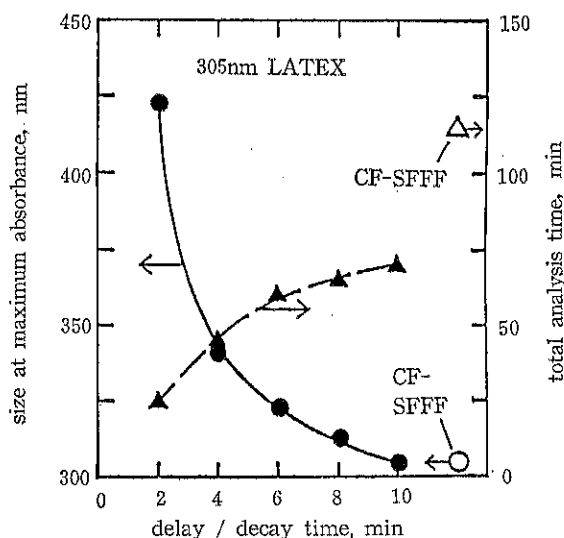


Fig. 10 TDE-SFFF の時定数 τ の最大頻度径と分析時間への影響。

からも, 妥当な測定結果を得るには長い時定数を必要とすることが判る。

このように作用場の強さが変わることによって測定結果が変化する現象は 2 次緩和効果と呼ばれ, FFF 法の仮定④が成立しないことによる。TDE-SFFF の場合, 遠心場の強さが変化すると, 粒子はそれに対応した λ で決定される平衡濃度分布状態に拡散・移動する必要がある。一般に, 場は強い方から弱い方に変化するので, 粒子は流路の壁近傍から中心へと移動する。しかし時定数が短く, 遠心場の強さが時間に対して急速に変化すると, 粒子の運動がその変化に追いつけず, 粒子は平衡時の位置より壁近くに存在する。その結果としての粒子の保持時間は長くなる。このため, 分布は粒径の大きい方へ広がり, 最大頻度粒径は大きくなる。

重量基準粒度分布への変換³²⁾

5 種混合ラテックスの測定例を Fig. 12 に示す。上段は, 検出部での吸光度と遠心機の回転数の変化を示す。中段は, ベースラインの変化を考慮して吸光度と粒径の関係に書き換えた図である。さらにラテックス粒子の屈折率を実数部 1.59, 虚数部 0 として重量基準分布を求めたのが下段である。重量基準にも関わらず, 大粒径と小粒径の頻度の差が非常に大きい。個数基準ならこの差は更に広がる。

これは, 光を用いた検出器で, 吸光度や散乱強度からサブミクロン粒径の粒子個数を求める手法特有の問題

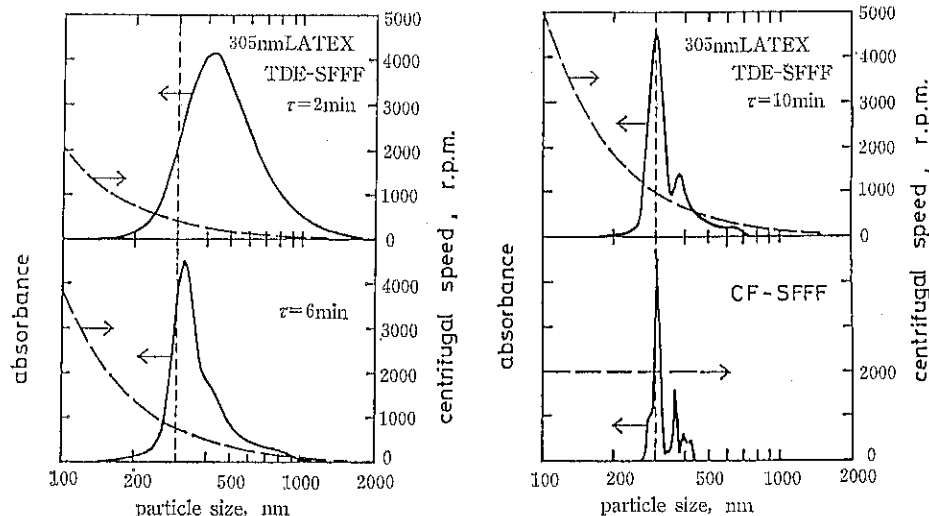


Fig. 11 TDE-SFFF の時定数 τ を変えたときのフラクトグラムの変化。

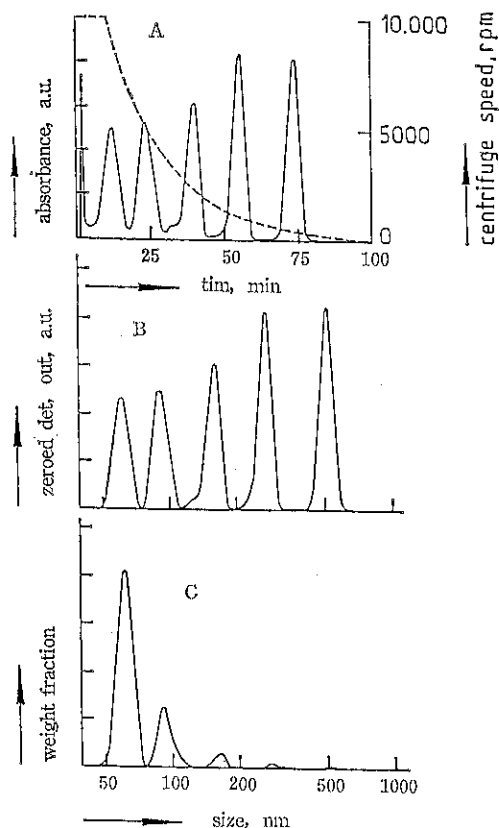


Fig. 12 TDE-SFFF による5種類のラテックス粒子混合物の測定結果。(A)フラクトグラム, (B)ベースラインを補正したフラクトグラム, (C)Bの結果を粒度分布に変換。

で、次の2点にまとめられる。

- ① Mie の散乱理論を使用するために、試料 (粒子) の屈折率の値が必要である。
 - ② 100nm 以下の粒子では、粒子の大きさが光の波長より小さくなるため、1個当りの散乱強度が極端に小さく、計算された粒子個数の信頼度が低下する。
- この問題の解決の一つとして、小角光散乱法やX線透過法などによる検出器の開発が望まれる。

5.2 HDC 法

カラム型と細管型

カラム型 HDC で充填粒子の大きさを変えた測定結果

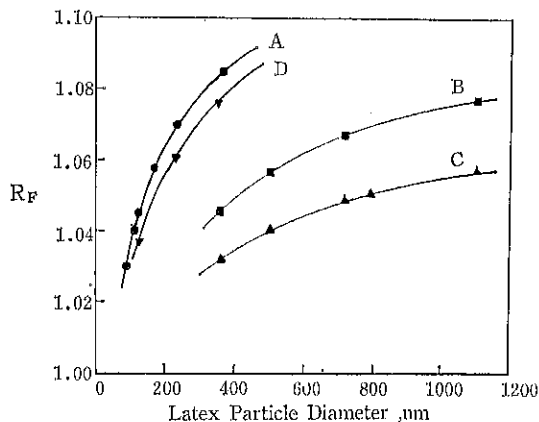


Fig. 13 カラム型 HDC の測定結果。(A)18 μ m, (B)40 μ m, (C)58 μ m 径陽イオン交換樹脂粒子, (D)20 μ m径 Styrene Divinylbenzene 共重合体粒子を充填物とする。(文献38から採録)

を Fig. 13 に示す³⁸⁾。充填粒子径を小さくすると、測定領域は小粒子径側に移動すると共に、粒子径の分解能が向上する。イオン交換樹脂の充填物と、スチレン高分子樹脂の違いは、充填粒子径だけでなく表面電荷の影響である。カラム内での粒子の凝集・沈着による未回収率の急激な増加は、300~500nm 以上の粒子で発生する。

細管型 HDC で細管径を変えた結果を Fig. 14 に示す¹⁾、図中の曲線は実験点を比較的忠実に結んでいるが、上に凸の校正曲線とみて良い。1 μm 以下の粒子の測定には、182 μm 径の細管を用いる必要がある。さらに内径の小さい細管を用いた一例を Fig. 15 に示す³⁵⁾。内径

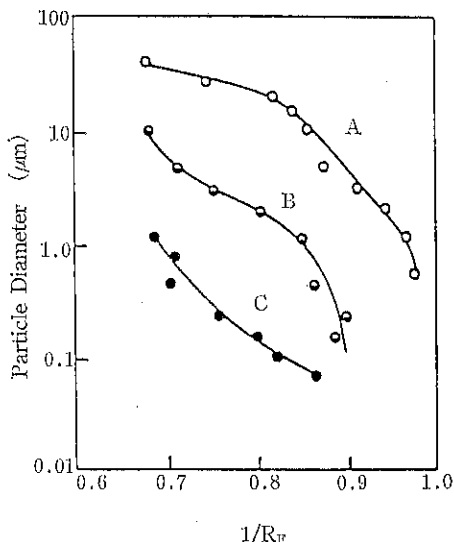


Fig. 14 細管型 HDC の測定結果. (A) 450 μm , (B) 242 μm , (C) 182 μm 径細管. (文献 1 から採録)

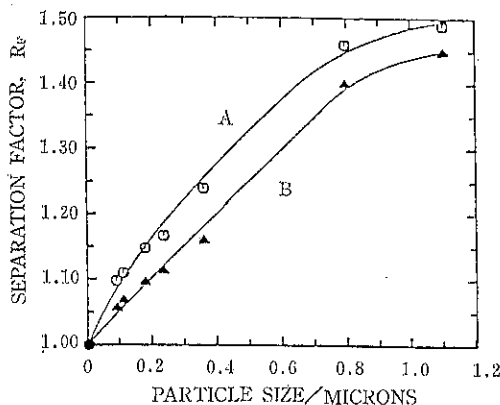


Fig. 15 7 μm 径細管を用いた細管型 HDC の測定結果. 溶離液中に (A) 1.5% Pluronic F-108 (非イオン性界面活性剤), (B) 1mM ラウリル硫酸ナトリウムを溶解. (文献 35 から採録)

7 μm の細管で、界面活性剤の種類を変えた結果を示している。非イオン性活性剤の方が保持比の変化が大きい。分解能は、保持比とピーク広がりと共に依存するため、両因子を考慮する必要がある。しかし界面活性剤の種類を変えることは、粒子や管壁表面への吸着による界面電位の変化だけでなく、解離によるイオン強度の変化、溶離液の粘性係数の変化などに影響を及ぼし、理論的予測は難しい。

溶離液のイオン強度の影響

カラム型 HDC を用い、イオン強度を変えた Small の実験結果³⁷⁾ に対して、数人の研究者による¹⁸⁾、20式を考慮した理論解析がある^{2,31,34)}。いずれの研究者も、充填粒子の間隔を細管モデルで表現し、その管径、Hammerker 定数、および各イオン強度に対する表面電位を仮定して計算している。一例を Fig. 16 に示す³¹⁾、計算結果は Small の実験とよく一致しているが、コロイド科学に関する仮定が必要である。細管型ではこのようなコロイド科学的影响を考えなくても良いとされてきたが、管径が細くなると Fig. 15 に示されるように、それらの影響を考慮する必要がある³⁶⁾。FFF では、カラムの厚さが HDC の管径に比べて大きいいためか、界面活性剤の種類を変えた研究¹⁹⁾は余りないが、精度良い粒径分布を得るには検討すべき点の一つと考えられる。

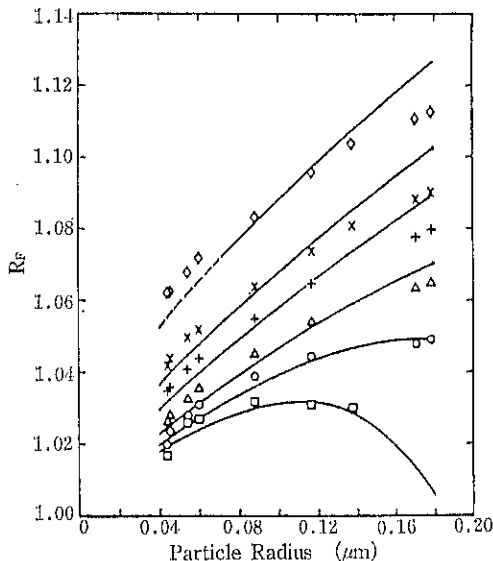


Fig. 16 カラム型 HDC におけるイオン強度の影響. 上から下へ、イオン強度 0.000425, 0.00173, 0.00609, 0.0311, 0.0916, 0.177M, 対応する表面電位の仮定値 20, 21, 27, 23, 22, 20mV, Hammerker 定数 $2.5 \times 10^{-14} \text{erg}$, 細管モデルの半径 3.71 μm . (文献 31 から採録)

6. おわりに

クロマトグラフィー技術の特徴は、粒子径別に分別された試料を分取できることが挙げられる。これは、他の粒子径測定装置とのクロスチェックが可能だけでなく、粒子の他の特性評価を粒子径別に分析できる可能性があり、今後の応用が期待できる。

一方クロマトグラフィー法の短所に、ピークの広がりがある。試料中の物質の大きさが離散的であればほとんど問題がないが、分布が連続的であると、得られたクロマトグラムから粒径分布図に変換することは、数学的にも非常に難しい問題となる。既に多くの研究者がこの問題に取り組んでいるが、一般的な解法は見いだされていない。今後、検出器の開発と共に重要な研究課題となろう。

参 考 文 献

- 1) Brough, A. W. J., D. E. Hillman and R. W. Perry: *J. Chromatogr.*, **208**, 175 (1981).
- 2) Buffham, B. A.: *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 154 (1978).
- 3) Caldwell, K. D., L. F. Keaner, F. J. Yang and J. C. Giddings: *Science*, **176**, 296 (1972).
- 4) Caldwell, K. D.: H. G. Barth (ed.), *Modern Methods of Particle Size Analysis*, Chemical Analysis, Vol. 73, Chap. 7, John Wiley & Sons (1984).
- 5) Caldwell, K. D.: *Anal. Chem.*, **60**, 959A (1988).
- 6) Giddings, J. C.: *Sep. Sci.*, **1**, 123 (1966).
- 7) Giddings, J. C.: *J. Chem. Education*, **50**, 667 (1973).
- 8) Giddings, J. C., F. J. Yang and M. N. Myers: *Anal. Chem.*, **46**, 1917 (1974).
- 9) Giddings, J. C., F. J. Yang and M. N. Myers: *Science*, **193**, 1244 (1976).
- 10) Giddings, J. C. and M. N. Myers: *Sep. Sci. Technol.*, **13**, 637 (1978).
- 11) Giddings, J. C., M. N. Myers, K. D. Caldwell and S. R. Fisher: D. Glick (ed.), *Methods of Biochemical Analysis*, Vol. 26, pp. 79-136, John Wiley & Sons (1980).
- 12) Giddings, J. C., M. N. Myers and K. D. Caldwell: *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 549 (1981).
- 13) Giddings, J. C.: *Anal. Chem.* **53**, 1170A (1981).
- 14) Giddings, J. C.: *Sep., Sci. Technol.*, **18**, 765 (1983).
- 15) 波多野博行: *化学*, **36**, 488 (1981).
- 16) Hoagland, D. A. and R. K. Prud'homme: *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 935 (1988).
- 17) 本間輝武, 田崎美智子: *日本ゴム協会誌*, **59**, 142 (1986).
- 18) 星野忠夫: *ぶんせき*, 856 (1985).
- 19) Hoshino, T., M. Suzuki, K. Ysukawa and M. Takeuchi: *J. Chromatogr.*, **400**, 361 (1987).
- 20) Hovingh, M. E., G. H. Thompson and J. C. Giddings: *Anal. Chem.*, **42**, 195 (1970).
- 21) Janca, J.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 887 (1982).
- 22) Janca, J.: Z. Deyl (ed.), *New Comprehensive Biochemistry*, Vol. 8, Separation Methods, p. 497, Elsevier (1984).
- 23) Janca, J.: *Field Flow Fractionation, Chromatographic science series*, Vol. 39, Marcel Dekker, Inc. (1987).
- 24) Kirkland, J. J., W. W. Yau and F. C. Szoka: *Science*, **215**, 296 (1982).
- 25) Kirkland, J. J. and W. W. Yau: *Science*, **218**, 121 (1982).
- 26) 国眼孝雄: *化学工学*, **44**, 431 (1980).
- 27) Lee, S. and J. C. Giddings: *Anal. Chem.*, **60**, 2328 (1988).
- 28) Mori, Y., H. G. Merkus and B. Scarlett: *Preprints Nr. 1 of 4th European Sympo. Particle Charact.*, pp. 225-249, Nürnberg, West Germany (April, 1989).
- 29) Myers, M. N. and J. C. Giddings: *Anal. Chem.*, **54**, 2284 (1982).
- 30) Noel, R. J., K. M. Gooding, F. E. Regnier, D. M. Ball, C. Orr and M. E. Mullins: *J. Chromatogr.*, **166**, 373 (1978).
- 31) Prieve, D. C. and P. M. Hoysan: *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 201 (1978).
- 32) Scarlett, B., H. G. Merkus, Y. Mori and J. Schoonman: P. J. Lloyd (ed.), *Particle Size Analysis 1988*, pp. 107-118 Jon Wiley and Sons (1988).
- 33) Schallinger, L. E., W. W. Yau and J. J. Kirkland: *Science*, **225**, 434 (1984).
- 34) Silebi, C. A. and A. J. McHugh: *AIChE J.*, **24**, 204 (1978).
- 35) Silebi, C. A. and J. G. Dos Ramos: *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 14 (1989).

- 36) Silebi, C. A. and J. G. Dos Ramos: AIChE J., 35, 1351 (1989).
- 37) Small, H.: J. Colloid Interface Sci., 48, 147 (1974).
- 38) Small, H., F. L. Saunders and J. Solc: Adv. Colloid Interface Sci., 6, 237 (1976).
- 39) Small, H. and M. A. Langhorst: Anal. Chem., 54, 892A (1982).
- 40) Thompson, G. H., M. N. Myers and J. C. Giddings: Sep. Sci., 2, 797 (1967).
- 41) Tijssen, R., J. Bos and M. E. Van Krevel: Anal. Chem., 58, 3036 (1986).
- 42) Vickrey, T. M. and J. G. Garcia-Ramirez: Sep. Sci. Technol., 15, 1297 (1980).
- 43) Yau, W. W. and J. J. Kirkland: Sep. Sci. Technol., 16, 577 (1981).
- 44) Yau, W. W. and J. J. Kirkland: J. Chromatogr., 218, 217 (1981).

特許一言メモ No. 109

——商標公報に国際分類併記——

わが国の商標公報の分類は、わが国独自のもので国際分類にはなっていない。国際分類については、昭和30年頃に検討した経緯はあるが、今般内外の情勢を踏まえ近々に「ニース協定」へ加入、国際分類を採用すべく準備が進んでいる。特許庁では、商標公報について平成元年7月から国際分類番号を併記している。

「ニース協定」は、商標の登録のため、締約国間で商品及びサービスについての共通の分類を採用することを

目的として、1957年6月にニースで作成されたパリ条約第19条にいう特別の取決めであり、その後、数次の改定を重ね現在に至っているものであり、詳しくは「標章の登録のための商品及びサービスの国際分類に関するニース協定」という。

また、「ニース協定」の加盟国は、現在33国、国際分類を採用している国は100カ国を越えている。

(特許公報類のご案内 平1.7.10臨時号より)(特許室)

特許一言メモ No. 110

——平成2年より国際特許分類は第5版に——

昭和55年の特許公報より IPC (国際特許分類) に全面移行となり、昭和59年まで第3版、昭和60年より平成元年まで第4版によっていたが、平成2年より第5版が適用される。したがって特許公報の分類番号欄には Int.

Cl.⁵ と記載され国際特許分類の第5版であることが表示されている。

(例) Int. Cl.⁵

B 01 D 021/00

(特許室)

粉粒体設計における熱物理学

Thermophysics of Particulate Materials Design

牧野 和孝* 北島 正裕* 野中 元*
Kazutaka Makino Masahiro Kitajima Gen Nonaka

1. はじめに

粉粒体設計という概念は固体表面の設計の考え方と類似している。ただ相違点は、粉粒体設計は粒子設計と粉粒体設計の二種類に分けて考えることができることである。前者の粒子設計は単一粒子をどのように希望通りつくり出せるかを問題とする。後者の粉粒体設計は粉体粒子の集合体としていかに希望通りにハンドリングできるようにするかを問題とする。ここでは、これらの問題について述べる。

2. 粉粒体設計における表面改質 —粒子設計と粉粒体設計—

粒子設計の基本は粒子表面の改質である。Fig. 1には粉体粒子表面の改質法をまとめてある。これらのう

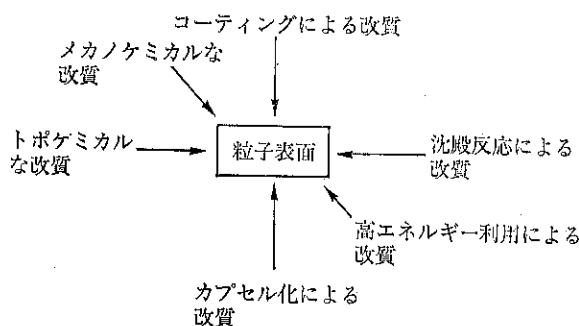


Fig. 1 粉体粒子表面の改質法

* 秋田大学鉱山学部
(〒010 秋田市手形学園町1-1)
Tel. (0188) 33-5261 (内線 750)

ち、トポケミカルな改質は文字通り場所化学的な改質法で、例えば粉体粒子表面上の表面官能基のある場所で、合成化学反応を起こし改質剤表面官能基をつくって改質する方法である。高エネルギー利用による改質はプラズマ、紫外線、放射線、コロナ放電及びグロー放電などの持つ強いエントロピー的作用を利用して改質する方法である。又、沈殿反応による改質は工業的に広く実用化されている。その原理は改質しようとする粒子、例えば酸化チタンをシリカとかアルミナが沈殿反応して生じる溶液に入れ、沈殿物粒子を酸化チタン表面にコーティングすることによって改質するものである。

ここでは、コーティングによる改質法、メカノケミカルによる改質法及びカプセル化による改質法の三つの改質法について述べる。

2.1 コーティングによる粒子表面改質法

ここでは、粒子表面をより小さな粒子でコーティングして表面改質する方法について考える。Fig. 2には粒子の表面改質の基本原則とその熱物理学の特徴を示している。これによれば粒子表面を高分子や界面活性剤などの分子でコーティングする場合 (Fig. 2のI) もコロイド粒子でコーティングする場合 (Fig. 2のII) も熱物理学的には全く同一であることがわかる。いずれも次のように表現することができる。

$$\text{粒子} \rightarrow \text{コーティング粒子} \quad \Delta G_m, \Delta G_p < 0 \quad (1)$$

式(1)は上記I及びIIのいずれの場合も自由エネルギー変化 $\Delta G_m, \Delta G_p$ が負となり、粒子をそれぞれの分散系に接触させれば表面コーティングは自然にできることを意味している。しかし問題となるのはいかに表面コーティング層を安定化させるかということである。そのためには改質操作に工夫をこらして、次式のように人為的により多くの負の自由エネルギー ΔG_a を式(1)に与えな

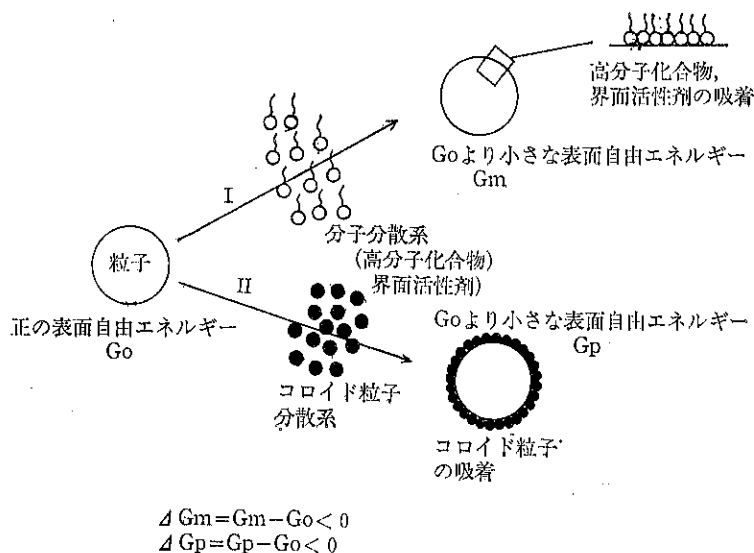


Fig. 2 粒子の表面改質と自由エネルギー変化

ればならない。

改質操作+ON $\rightarrow$ 改質 $\Delta G_a < 0$ (2)

式(1)と式(2)を共役(式(1)の反応を式(2)の操作で行なう)させると全体の自由エネルギー変化 ΔG は次式のようになる。

$\Delta G = \Delta G_m$ or $\Delta G_p + \Delta G_a \ll 0$ (3)

式(3)の ΔG_a は改質操作という工学的操作によって式(2)の反応促進のため自由エネルギーとして与えられる。したがって式(1)の反応の自由エネルギー変化 $\Delta G_m, \Delta G_p$ は式(3)の ΔG にとって代わり、コーティング粒子の自由エネルギーはより小さくなる。よってより安定なコーティング層が得られる。Fig. 3 には粒子表面とコロイド粒子との間に ΔG と $\Delta G'$ ($\Delta G < \Delta G' < 0$) の各自由エネルギーが与えられたときの結合状態を比較した場合を示してある。これによればいずれも外部より与えられた自由エネルギー ΔG は粒子間に負の化学ポテンシャルを

発生させるために使われていることがわかる。その結果粒子間の化学ポテンシャルの谷間はさらに深くなり、より大きな化学結合力が発生する。この場合、より多くの負の自由エネルギー ΔG を与えられた a) の方が b) より化学結合力は大きい。又、これらの自由エネルギー $\Delta G, \Delta G'$ はどこに蓄えられるのであろうか。それは粒子間結合を生じる改質時、粒子間によって分子再配列が生じた領域、つまりエントロピー増大領域である。この領域も a) の方が b) よりも大きい。つまり接触面積が大きいことがわかる。以上からも、改質操作の仕方によってコーティングの安定性が大きく変わることがわかる。

実際に工学的に要求される粒子は同時にいろいろな機能を備えていることが要求される。このような複合化粒子を考えなければならない。粒子の複合化にはいろいろな分類の仕方が考えられるが、大別すれば、単一大粒子と集合粒子間で生ずる複合化と集合大粒子と集合小粒子間で生ずる二つになる。前者は大きな単一粒子に新機能付与をするものであり、後者は小さな粒子の集合体で覆われた大きな粒子の集合体に新機能を付与するものである。

これらの粒子に新機能を付与する複合化プロセスはそれぞれいくつかの単位操作に分けて考えられることができる。そして希望の機能を有する複合化粒子の設計はこれらの単位操作を適当に組み合わせることによってできる。ここでは、このような粒子設計における単位操作の概念について述べる。

まず単一大粒子と集合小粒子間で生ずる複合化の場合には、付着操作、表面再配列操作、表面固定化操作、表

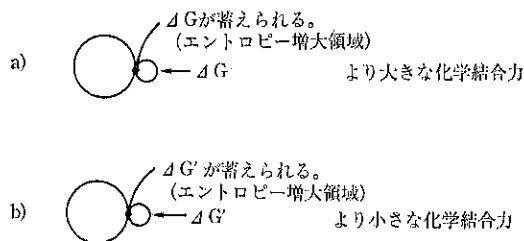


Fig. 3 粒子表面とコロイド粒子間の結合安定性の比較 ($\Delta G < \Delta G' < 0$)

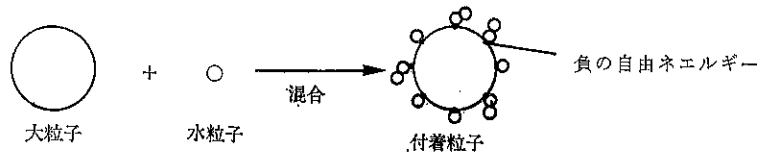


Fig. 4 粒子設計における単位操作としての付着操作

面埋設操作, マトリックス化操作, 膜化操作, カプセル化操作及び多層化操作の八種類の単位操作がある。

Fig. 4 には付着操作の概念図を示してある。これによれば大粒子と小粒子とを混合することにより, 小粒子が付着した大粒子が得られることがわかる。このように小粒子が大粒子表面に付着するためには次の二点が満足されなければならない。

1) 大粒子と小粒子の接触二粒子間には小粒子を安定に付着させるのに十分な負の自由エネルギーが蓄えられている。

2) 例えばV型混合機や乳鉢などの大粒子と小粒子との混合メカニズムの中に1) で必要な負の自由エネルギーを生成するものが含まれている。

1) 及び2) が同時に満足されるということは熱物理学的には次式のように表現することができる。

$$\text{大粒子} + \text{小粒子} \longrightarrow \text{大粒子} \cdot \text{小粒子} \quad \Delta G_{Ad} < 0 \quad (4)$$

$$\text{混合機} + \text{ON} \longrightarrow \text{混合} \quad \Delta G_M < 0 \quad (5)$$

ここで, 希望する付着力, 言い換えれば希望の負の自由エネルギー変化を ΔG_D とすれば, 次式を満足するような混合条件 ΔG_M を捜さなければならない。

$$\Delta G_D = \Delta G_{Ad} + \Delta G_M \quad (6)$$

Fig. 5 には付着操作で得られた付着粒子の集合体に主として回転運動を与えた場合に付着小粒子がきれいに大粒子表面に再配列されるいわゆる粒子設計における表面再配列操作の概念を示してある。この表面再配列操作を熱物理学的に記述すれば次式のようなになる。

$$\text{ランダム小粒子配列} \longrightarrow \text{均一小粒子配列} \quad \Delta G_{Re} \quad (7)$$

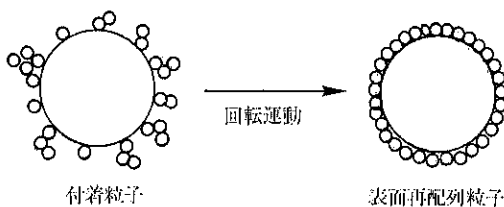


Fig. 5 粒子設計における単位操作としての表面再配列操作

$$\text{回転操作} + \text{ON} \longrightarrow \text{回転運動} \quad \Delta G_R < 0 \quad (8)$$

ただし, 式(7)の再配列反応は放置したままでは一般に起こらないと考えられるので ΔG_{Re} は正とみなせる。したがって, Fig. 5 のような表面再配列操作を起こすために式(7)と式(8)を共役させたときの全自由エネルギー変化 ΔG が負になるように回転操作に種々の工夫をしなければならないことがわかる。

$$\Delta G = \Delta G_{Re} + \Delta G_R < 0 \quad (9)$$

粒子設計に対するこのような理解は一見定性的で回転操作にどのような改良を加えるべきかに対して余り効果的でないように見えるが, 実際にはそうではない。というのは, 現象に対する熱物理学的な見方ができてはじめて操作の改良に対する基本的方向を見つけることができるからである。

Fig. 6 には粒子設計における固定化操作の概念図を示してある。これによれば表面再配列粒子に何らかの方法で Fig. 7 のように外部より自由エネルギー ΔG_{Ve} を与えて小粒子を大粒子表面内にくこませ, 両粒子間に



Fig. 6 粒子設計における単位操作としての表面固定化操作

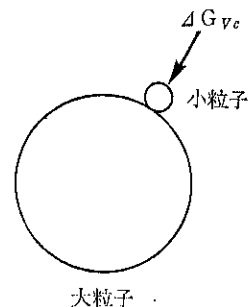


Fig. 7 表面再配列粒子から表面固定化粒子へ反応させるのに必要な自由エネルギー ΔG_{Ve}

多量の負の自由エネルギーを蓄積させると表面固定化粒子ができることがわかる。この自由エネルギー ΔG_{Vc} は表面再配列粒子を強力な振動場の中に入れて固体表面と衝突するようなメカニズムを持つ操作を工夫することによって与えることができる。熱物理学的には次式のように記述できる。

$$\text{表面再配列粒子} \longrightarrow \text{表面固定化粒子} \quad \Delta G_F > 0 \quad (10)$$

$$\text{振動・衝突操作} + \text{ON} \longrightarrow \text{振動・衝突} \quad \Delta G_{Vc} < 0 \quad (11)$$

したがって、表面固定化粒子ができるためには、次式が成立しなければならない。

$$\Delta G = \Delta G_F + \Delta G_{Vc} < 0 \quad (12)$$

すなわち、振動・衝突操作においては少なくとも次式を満たす自由エネルギー変化 ΔG_{Vc} を式(10)の固定化反応に与え得るものでなければならない。

$$\Delta G_{Vc} < -\Delta G_F \quad (13)$$

Fig. 8 には小粒子を全て大粒子内部に埋め込んでしまう表面埋設操作の概念図を示してある。これによれば、表面埋設操作とは表面再配列粒子に Fig. 5 の表面固定化操作の場合の自由エネルギー変化 ΔG_{Vc} より多量の自由エネルギーを与えられるように振動衝突運動に工夫をこらした場合に可能となることがわかる。すなわちこの場合の振動衝突運動に必要な自由エネルギー変化を ΔG_{Vcs} とすると、 ΔG_{Vcs} は ΔG_{Vc} に対して次式のようになっていなければならない。

$$\Delta G_{Vcs} < \Delta G_{Vc} < 0 \quad (14)$$

これより表面埋設操作を実現するために必要な振動衝突を起こすための自由エネルギー変化 ΔG_{Vcs} は表面固

定化操作のそれ ΔG_{Vc} より一般に小さい（絶対値は大きい）ものをつくり出せばよいことがわかる。

粒子設計において粒子表面を膜化ないしコーティングする操作も最も基本的なものの一つで単位操作という概念でとらえることができるものと考えられる。Fig. 9 には膜化操作とコーティング操作の概念図を示してある。これによれば両者の共通点はともに表面再配列粒子を出発としていることである。では相違点は何であろうか。それは両者とも条件が同一ならば、表面に付着した微小粒子の膜化あるいはコーティング化のために人為的に与える自由エネルギーの量である。膜化操作の方がコーティング操作より一般により多量の自由エネルギーを与える。なぜなら前者の方が後者をつくり出すよりも多くの状態変化すなわちエントロピー変化が必要だからである。つまり粒子表面にエントロピー変化を生み出す原因が外部より人為的に加えられる自由エネルギーによるものであるからである。膜化操作及びコーティング操作はともに熱物理学的には次式のように表現することができる。

$$\text{表面再配列粒子} \longrightarrow \text{膜化粒子 or コーティング粒子} \quad \Delta G_{Fc} > 0 \quad (15)$$

$$\text{振動回転衝突操作} + \text{ON} \longrightarrow \text{振動回転衝突} \quad \Delta G_{VRc} < 0 \quad (16)$$

したがって、膜化粒子あるいはコーティング粒子がつくられるためには人為的操作によってつくられる自由エネルギー ΔG_{VRc} が次式を満たしていなければならない。

$$\Delta G_{VRc} < -\Delta G_{Fc} \quad (17)$$

式(17)を成立させるような種々の装置的ならびに操作的

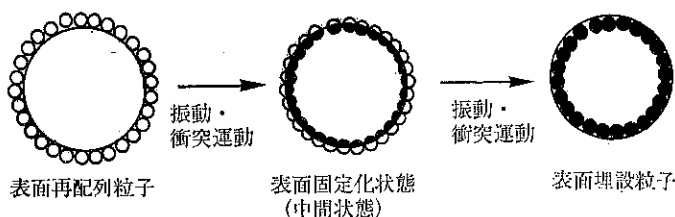


Fig. 8 粒子設計における単位操作としての表面埋設操作

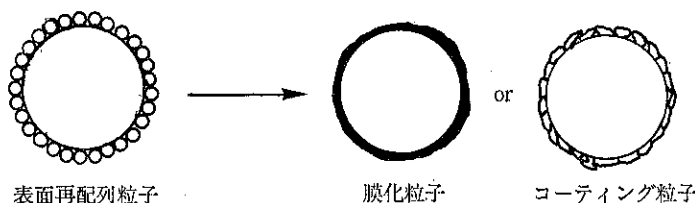


Fig. 9 粒子設計における単位操作としての膜化操作あるいはコーティング操作

な工夫をしながら希望の粒子をつくりだすのである。

Fig. 10 にはマトリックス化操作の概念図を示してある。マトリックス化は粒子表面に形成した膜を第三粒子を分散させる母体、いわゆるマトリックスとして利用するものである。**Fig. 10** によれば、第三粒子を含む微粒子によってつくられた表面再配列粒子に何らかの方法によって外部より自由エネルギーを与え、膜をつくりそして第三粒子に対してこの膜がマトリックスの役割を果たしていることがわかる。工学的操作としての自由エネルギーの与え方は粉体と装置との間での振動回転衝突運動を利用するのが原則である。マトリックス化操作を熱物理学的に記述すれば次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \text{表面再配列粒子} &\longrightarrow \text{マトリックス化粒子} \\ \Delta G_M &> 0 \quad (18) \\ \text{振動回転衝突操作} + \text{ON} &\longrightarrow \text{振動回転衝突} \\ \Delta G_{VRe} &< 0 \quad (19) \end{aligned}$$

マトリックス化操作は式(18)と式(19)が互いに共役にあるとき実現される。すなわちマトリックス化粒子ができる条件は次式で与えられる。

$$\Delta G_M + \Delta G_{VRe} < 0 \quad (20)$$

では、エンジニアとしてここでどうすべきか、それは式(20)が成立するように振動回転衝突操作を種々工夫をこらすこと及び大粒子と小粒子との最適な組み合わせを見つけ出すことの二つである。

Fig. 11 には特に薬品製剤工業において重要な役割を果たしているカプセル化操作の一例を概念的に示してある。これは大粒子と小粒子とを混合させて振動回転衝突運動を起こしてカプセル化するものである。まず表面に小粒子が均一に付着した大粒子、すなわち表面再配列粒子がつくられる。そして引き続き混合操作によって表面に機械的自由エネルギーが与えられ、表面付着粒子層の状態に変化が生じる。つまり表面付着粒子層のエントロピーが増大し、一つは **Fig. 11 a)** のようなコーティング操作と同様膜化が生じ一種のカプセル化粒子をつくる。又、他の場合は **Fig. 11 b)** のような中間状態として表

面埋設粒子を経て小粒子をさらに奥深く埋設したカプセル化粒子を得る。カプセル化操作を熱物理学的に記述すると次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \text{表面再配列粒子} &\longrightarrow \text{カプセル化粒子} \\ \Delta G_{CA} &> 0 \quad (21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{振動回転衝突操作} + \text{ON} &\longrightarrow \text{振動回転衝突} \\ \Delta G_{VRe} &< 0 \quad (22) \end{aligned}$$

式(21)と式(22)とを共役にさせたものがカプセル化操作の熱物理学的な構成であり、他と同様にカプセル化粒子生成の条件は次式で与えられる。

$$\Delta G_{VRe} < -\Delta G_{CA} \quad (23)$$

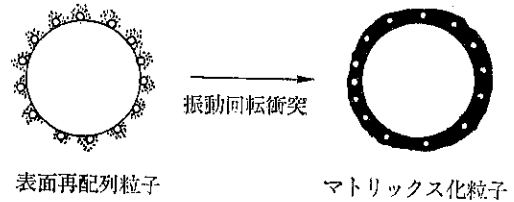


Fig. 10 粒子設計における単位操作としてのマトリックス化操作

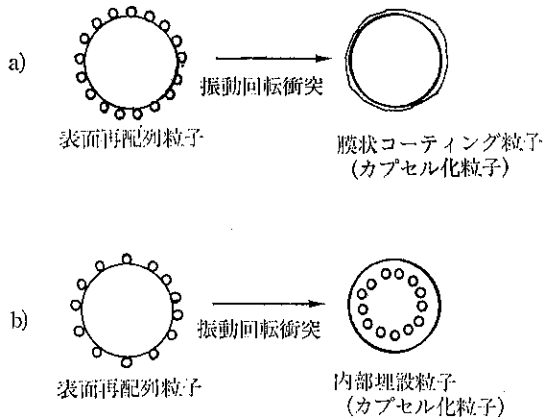


Fig. 11 粒子設計における単位操作としてのカプセル化操作

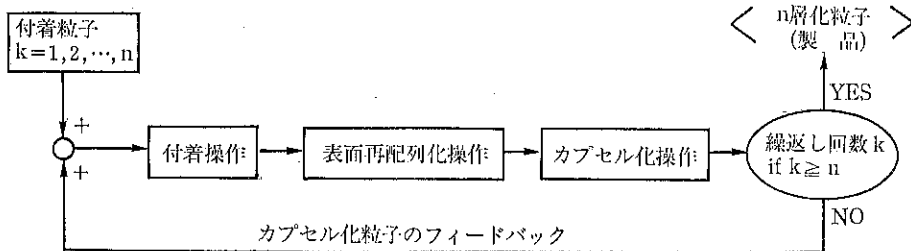
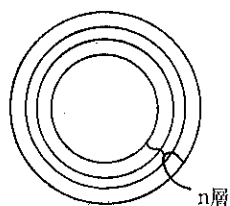


Fig. 12 高機能性多層化粒子製造プロセスの単位操作による構成

粒子設計の究極的な目標の一つは粒子にいろいろな機能を付与することである。これはこれ迄述べてきた単位操作を適当に組み合わせることによって実現することができる。粒子の多層化は典型的な例である。Fig. 12には粒子の多層化の概念図を示している。これによれば多層化粒子製造プロセスは付着操作、表面再配列化操作及びカプセル化操作の三つの単位操作よりなるフィードバック回路で表わされることがわかる。この場合最終製品としては Fig. 13 のように n 個の層によってコーティングされた n 層化粒子を得ることができる。これによって n 種類の機能を粒子に付与させることができる。この例からもわかるように粒子設計はそれにかかわる単位操作の一つ一つを明らかにすることによってはじめてできる。このような観点より、経験的に発展している粒子設計の分野を眺めることはその本質を探る上で大切である。

以上は基本的には大粒子と小粒子があり、単一の大粒子表面に小粒子が付着するメカニズムを利用したいわゆる単一粒子の設計が関連したものである。しかしながら実際の工業プロセスには大粒子の集合体と小粒子の集合体とが互いに相互作用をし、粉粒体としての種々の機能を発現させているセラミクス製造プロセスにおける顆粒のような場合がある。ここでは大粒子の集合体と小粒子の集合体と特に言っているが、これは種類の異なった二種類の粉粒体とみなしてもらえばよい。しかし以下では便宜的に大粒子と小粒子の各粒子集合体間の相互作用の問題として述べる。



n層化粒子

Fig. 13 n層化粒子の概念図

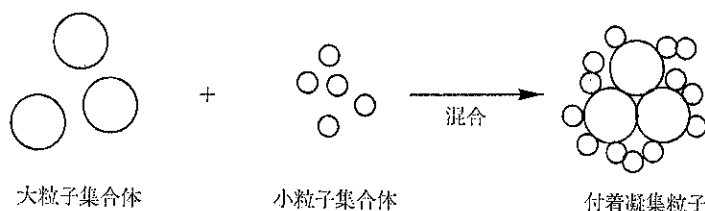


Fig. 14 粉粒体設計における単位操作としての付着操作

顆粒とは粉粒体と粉粒体との工学的プロセスの中での相互作用の産物である。このような顆粒の設計は粉粒体と粉粒体との相互作用の結果得られる混合粒子集合体の設計である。したがってここでは、このような工学的設計を粉粒体設計と定義することにする。

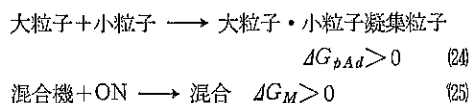
さて、粉粒体設計も前述の粒子設計と同様に単位操作の概念よりなるものとして考えることができる。これらの単位操作としては付着操作、表面再配列操作、表面固定操作、膜化操作及び単一粒子化操作などがある。

Fig. 14には粉粒体設計における単位操作としての付着操作の概念図を示してある。これによれば付着操作とは、異なった粉粒体、例えば大粒子の集合体と小粒子の集合体を混合させることによって付着凝集粒子が得られることがわかる。このような安定な付着凝集粒子ができるためには次のことが満足されなければならない。

1) 接触大粒子間、接触小粒子間及び接触している大粒子と小粒子間にはそれぞれ付着凝集粒子構造を十分維持できるだけの負の自由エネルギーが蓄えられなければならない。つまり各接触粒子間には十分な付着力が発生していなければならない。

2) 大粒子と小粒子の粉粒体を混合する操作においては1)で必要とする負の自由エネルギーを十分に生成できなければならない。

上記の1)及び2)を同時に満足させるということは、熱物理学的には以下のように記述できる。



式(24)の粉粒体反応の自由エネルギー変化 ΔG_{pAd} が負、つまり大粒子と小粒子とが互いに接触すればそのまま凝集構造をつくって放れないとしているが、何もこれ以上操作を加えなければ、与えられた付着凝集粒子は希望の強度を持たず使いものにはならなくなる。このことは工学的には、付着凝集粒子にはあらかじめ希望の強度を要求していることを意味している。したがって熱物理学的には付着凝集粒子にあらかじめ希望の自由エネルギー変化 ΔG_D を与えている。これが粉粒体設計の出発点であ

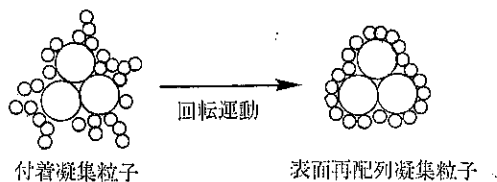


Fig. 15 粉粒体設計における単位操作としての表面再配列操作

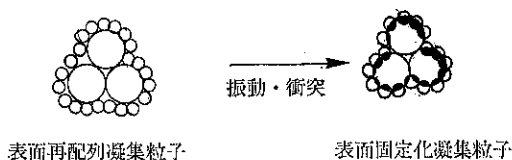


Fig. 16 粉粒体設計における単位操作としての表面固定化操作

る。

以上より、付着操作としては次式を満足する ΔG_M をつくり出すようにしなければならない。

$$\Delta G_D = \Delta G_{pAd} + \Delta G_M$$

$$\therefore \Delta G_M = \Delta G_D - \Delta G_{pAd} \quad (26)$$

余分に製品である付着凝集粒子に、期待した自由エネルギー分だけ工学的操作として人為的に補償してやらなければならない。これが素材物性ハンドリングに共通した特徴である。

Fig. 15 には粉粒体設計において最も基本的な単位操作の一つである表面再配列操作の概念図を示してある。これによれば付着凝集粒子に何らかの操作を加えて主として機械的回転エネルギーを与えると、付着凝集粒子の表面上にランダムに配列された付着小粒子がきれいにならされて表面再配列凝集粒子になることがわかる。この表面再配列操作を熱物理学的に記述すれば次式のようになる。

$$\text{付着凝集粒子} \longrightarrow \text{表面再配列凝集粒子} \quad \Delta G_{pGe} \quad (27)$$

$$\text{回転操作} + \text{ON} \longrightarrow \text{回転運動} \quad \Delta G_R < 0 \quad (28)$$

ここで式(27)の再配列反応は放置したままでは起こらないと考えられるから、 ΔG_{pGe} は正とみなされる。この表面再配列凝集粒子を実際につくるためには、熱物理学的には式(27)と式(28)とを共役させたときの自由エネルギー変化が負になるという条件を満足させなければならない。

$$\Delta G_{pGe} + \Delta G_R < 0 \quad (29)$$

素材物性ハンドリングに携わるエンジニアの腕としてはいかに式(29)を満足する ΔG_R を装置的及び操作的に効率良くつくり出すかである。

Fig. 16 には表面再配列凝集粒子をもっと強く固体粒子表面に固定する固定化操作の概念図を示してある。これによれば、表面再配列凝集粒子に何らかの方法で外部より自由エネルギー ΔG_{Ve} を与えて小粒子を大粒子内部にくいこませ、固定化させる。このような自由エネルギー ΔG_{Ve} を人為的につくり出すには振動・衝突運動を利

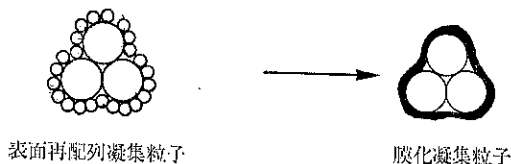


Fig. 17 粉粒体設計における単位操作としての膜化操作

用するのが一般的である。固定化操作を熱物理学的に記述すれば次式のようになる。

$$\text{表面再配列凝集粒子} \longrightarrow \text{表面固定化凝集粒子} \quad \Delta G_{pF} > 0 \quad (30)$$

$$\text{振動・衝突操作} + \text{ON} \longrightarrow \text{振動・衝突} \quad \Delta G_{Ve} < 0 \quad (31)$$

したがって、表面固定化凝集粒子がつくられる条件は、振動・衝突操作の自由エネルギー変化 ΔG_{Ve} が次式を満たすように装置及び操作に工夫をしたときである。

$$\Delta G_{pF} + \Delta G_{Ve} < 0 \quad (32)$$

粉粒体設計においても凝集体表面をコーティング及び膜化する操作はやはり基本的なものの一つであり単位操作という概念でとらえることができる。Fig. 17 には膜化操作の概念図を示してある。これによれば表面再配列凝集粒子に何らかの方法によって振動回転衝突運動を与え、膜化促進に必要な自由エネルギーを得て膜化凝集粒子ができることがわかる。熱物理学的には次式のように表現される。

$$\text{表面再配列凝集粒子} \longrightarrow \text{膜化凝集粒子} \quad \Delta G_{pF} > 0 \quad (33)$$

$$\text{振動回転衝突操作} + \text{ON} \longrightarrow \text{振動回転衝突} \quad \Delta G_{VR} < 0 \quad (34)$$

膜化操作が起こっているということは式(33)と式(34)とが共役であることと同じである。したがって膜化凝集粒子

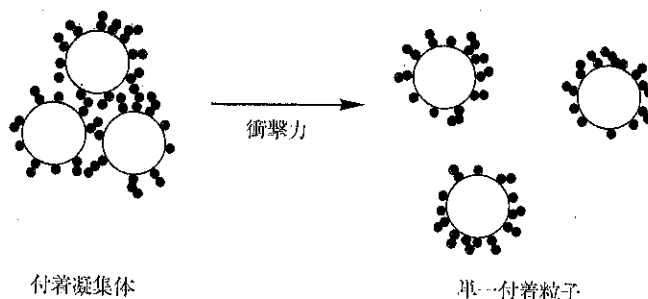


Fig. 18 粉粒体設計における単位操作としての単一粒子化操作
(方向を逆の場合凝集化操作となる。)

のできる条件は次式で与えることができる。

$$\Delta G_{pF} + \Delta G_{VRc} < 0 \quad (35)$$

これ迄述べてきた単位操作の全ては混合メカニズムの主要な要素を構成していると考えることができる。粉粒体の回転運動、振動運動及び衝突運動のいずれ、あるいはいずれかの組み合わせを利用して必要な自由エネルギーをつくり出すが、その本質は混合にあると考えてよい。素材物性ハンドリングに携わるエンジニアとしてできることの全ては、どのような組み合わせの粉粒体をどのように混ぜるかであると言っても過言ではない。これが粉粒体設計の一番大切な点である。

Fig. 18 には粉粒体設計における単位操作としての単一粒子化操作（方向を逆にすれば凝集化操作）の概念図を示してある。

又、Table 1 には粒子設計及び粉粒体設計及び粉粒体設計のそれぞれにおける単位操作をまとめてある。

2.2 メカノケミカルな方法による粒子表面改質法

メカノケミカルな方法による粒子表面改質法とは粉体

に機械的自由エネルギーを与えて分子的再配列すなわちエントロピー変化を生じさせ、化学的エネルギーに変化を与える方法である。このようなメカノケミカル現象を誘起させる主な操作として粉碎または摩砕操作があり、それは次の二つの理由によるものと考えられる。

1) 粉碎または摩砕操作には緩衝粉碎というメカニズムが存在する。緩衝粉碎とは粉碎または摩砕操作において、希望する粒径以下に粉碎された過粉碎物が粉碎の緩衝作用をなすことをいう。この緩衝作用が粒子間を接触させ粒子、粉粒体を改質する反応の場をつくりだしている。

2) 粉碎または摩砕操作は、本質的には回転循環操作による非常に大きな機械的エネルギーを利用している。この粉碎される物質に加えられる機械的エネルギーは Fig. 19 のような機械的自由エネルギー生成経路の囲む面積によって与えられる。これはカルノー・サイクルが PV エネルギーを縦軸に P 、横軸に V をとって表わし、一サイクルで囲む面積から取り出し得る仕事 W を予測するのと似ている。したがって、ここではこれを粉碎あるいは摩砕操作におけるカルノー・サイクル的概念と呼ぶことにする。Fig. 19 において一回のサイクルから得

Table 1 粒子ならびに粉粒体設計における単位操作
(Unit Operation)

粒 子 設 計	付 着 操 作 表 面 再 配 列 操 作 表 面 固 定 化 操 作 表 面 埋 設 操 作 膜化又はコーティング操作 多 層 化 操 作
粉 粒 体 設 計	付 着 操 作 表 面 再 配 列 操 作 表 面 固 定 化 操 作 膜 化 操 作 単 一 粒 子 化 操 作

機械的自由エネルギー平面

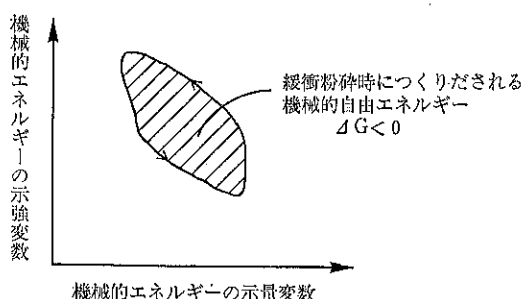


Fig. 19 粉碎あるいは摩砕における緩衝粉碎メカニズムにおける生成機械的自由エネルギー

られる自由エネルギー ΔG は負であり、これを補償するために粉体は自らのエントロピーを増大させなければならない。その結果として表面を分子レベル的に変化させ、新しい化学的性質をつくり出す。ただし ΔG の絶対量がある程度大きくなければ、表面は主として粒子レベル的に変化し、化学的変化までは起こらない。ここに、粉碎および摩砕操作がメカノケミカルな方法による表面改質法として有望なものの一つである理由をみることができる。

具体的な例で、この問題について考えてみよう。例えば、ボールミル容器内に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 焼結体ボール（ヘマタイト、4 mm ϕ ）、平均径 5 μm のナイロン粉体そして水を充填し、容器を 200~700 rpm で回転させる。この際焼結体ボール同士は周期的な衝突運動をし、そこで焼結体ボール間には Fig. 20 (a) のようなカルノー・サイクル的過程より負の自由エネルギーがつくり出される。これを補償するために焼結体ボールはそれ自身の一部を切削、剝離しエントロピーを増大させる。このことで生じた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 焼結体の微細粒子がナイロン粉体と周期的な衝突運動を行なう。この場合にも Fig. 20 (b) のようなカルノー・サイクル的自由エネルギー生成経路がつくれ、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微細粒子とナイロン粒子との間に表面化学反応を生じさせる。以上のようにメカノケミカル反応では二種類のカルノー・サイクル的自由エネルギー生成経路からそれぞれ負の自由エネルギーをつくり、それを粉体粒子表面の化学的改質反応の促進に利用している。したがって、素材物体ハンドリングに携わるエンジニアの主な役割は各自自由エネルギー生成経路をいかに目

的に沿って装置的ならびに操作的につくり出すか、検討、工夫することである。また、前述のメカノケミストリーの改質操作の具体例は熱物理学的には次の三つの反応の共役系、すなわち三つの反応が同時に存在し互いに自由エネルギーを共有して助け合う系であると表現することができる。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微細粒子 + ナイロン粒子

→ ナイロン粒子表面の化学的改質 ΔG_R (36)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 同士の衝突操作 + ON

→ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 同士の衝突 $\Delta G_a < 0$ (37)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微細粒子とナイロン粒子との衝突操作 + ON

→ 両粒子の衝突 $\Delta G_{aN} < 0$ (38)

したがって、次式が成立した時、メカノケミカル反応が生じる。

$$\Delta G_R + \Delta G_a + \Delta G_{aN} < 0 \quad (39)$$

前述のようにメカノケミカルな改質はボールミルという機械的操作において生じた機械的自由エネルギーを表面の化学的改質反応の促進に利用したものであると考えることができる。つまり、通常のピーカーでの化学反応操作が、まず電気のスイッチを ON にすることで電気的自由エネルギーを得て、それをヒーターで熱エネルギーに変換し化学反応の促進に利用しているのに対して、メカノケミカルな改質では、まず粉碎機のスイッチを ON にすることで機械的自由エネルギーを得て、それを熱エネルギーに変換し表面化学反応を促進している。すなわち両者は熱物理学的には全く同様に理解できる。

粒体に以上のように機械的自由エネルギーを与えた場合、粉体に生じる化学的変化、すなわちメカノケミカル

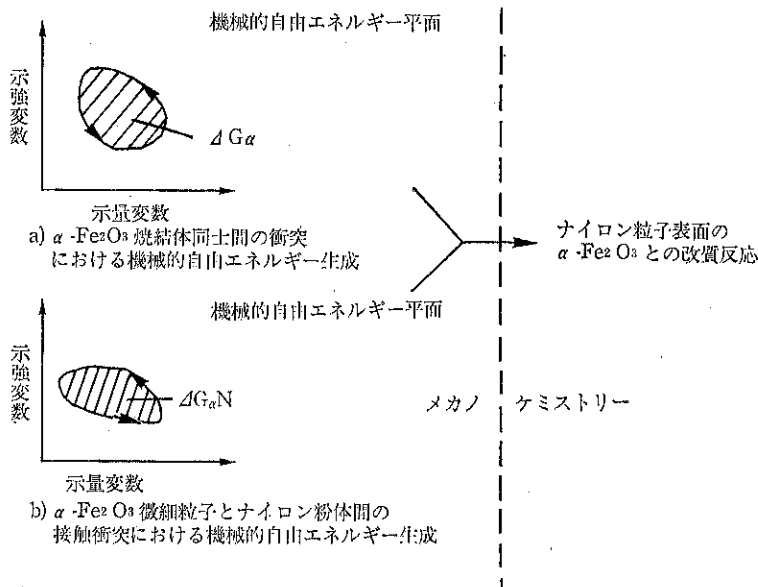


Fig. 20 粉碎あるいは摩砕におけるメカノケミストリーの概念図

な変化は次の三つに大別できる。

1) 粉体粒子の全体の構造(分子, 原子レベル)が徐々に不整化する場合

黒鉛, ジブサイト, アスベスト, 粘土鉱物などの層状結晶構造物など結晶度の低い物質等にかかる。

2) 粉体粒子が他の結晶形に変化する場合

黄色一酸化鉛から赤色酸化鉛, アナターゼ型からルチル型(酸化チタン)などが代表的な例である。

3) 表面層に変化が生じる場合

表面にアモルファス層, 酸化物層, または第三原子と化学結合した, より低い自由エネルギー層などができる。

2.3 マイクロカプセル化による粒子表面改質法

マイクロカプセルとは高分子などの壁膜により, 核となる物質を包みこんだ微小な粒子であり, 通常1~1,000

μm 程度の大きさのものを指す。マイクロカプセルはその形態から Fig. 21 のように分類できる。これによれば核の数, 形状, 壁膜の数, 核の中のマトリックスの有無など計4種類の分類基準があることがわかる。また, マイクロカプセルは Table 2 のように壁膜物質によって, 有機質壁マイクロカプセルと無機質壁マイクロカプセルの二つに大別することもできる。

以上のようなマイクロカプセルをつくることも粒子表面改質法の一つである。核物質のマイクロカプセル化の方法は Table 3 にまとめてあるように化学的技法, 物理化学的技法そして物理的技法の三つに大別できる。

a) 化学的技法

この方法は核物質のマイクロカプセル化に化学反応を伴うものである。

a)-i 界面反応法

互いに混和しない二種類の液体からなるエマルジョンを利用する方法で, 二種類の反応物を一方は分散相(液

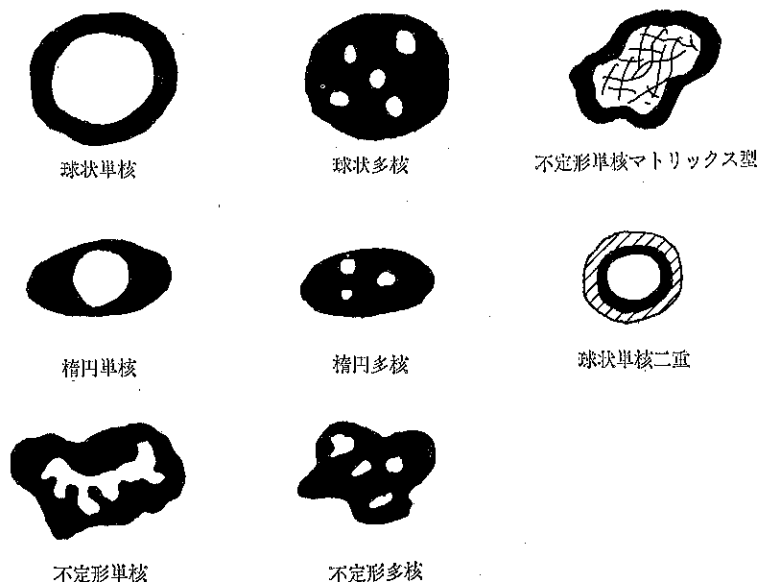


Fig. 21 マイクロカプセルの形態による分類

Table 2 マイクロカプセルの壁質物質による分類

有機質壁マイクロカプセル	天然高分子	ゼラチン アラビアゴム アルブミンなど
	半合成高分子	エチルセルロース ニトロセルロースなど
	合成高分子	ポリスチレン ポリビニルアルコールなど
	ワックス類	ライスワックス カルナウバワックスなど
無機質壁マイクロカプセル	金属	アルカリ土類金属ケイ酸塩
	無機化合物	二酸化チタン タルク 炭酸カルシウムなど

Table 3 マイクロカプセル化の方法の分類

カプセル化方式	カプセル化法
化学的技法	界面反応法
	界面反応法
	界面重合法
	in situ 重合法
	液中硬化被覆法
	分散法 オリフィス法
物理化学的技法	水溶液系からのコアセルベーション（相分離）法
	単純コアセルベーション法
	複合コアセルベーション法
	有機溶液系からのコアセルベーション法
	温度変化法
	非（貧）溶媒添加法
	相分離誘起剤添加法
	液中乾燥法（界面沈殿法，界面濃縮法，など）
	融解分散冷却法
	内包物変換法 粉床法
物理的技法	気中懸濁被覆法（Wurster 法）
	スプレードライ法（噴霧乾燥法）
	メカノケミカル法（粉体／粉体混合法）
	真空蒸着被覆法
	静電的合体法
	高速気流中衝撃法

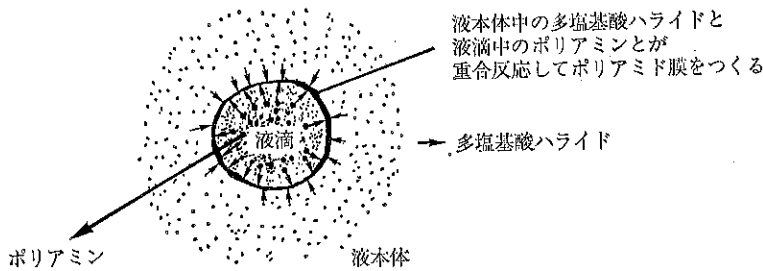
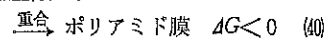
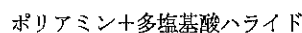


Fig. 22 界面反応法によるマイクロカプセル化におけるポリアミド膜形成の概念図

滴）中に，他方は連続相（液本体）中にそれぞれ溶解しておく．そして，エマルジョンの液滴表面，すなわち分散相と連続相との界面で両反応物を反応させマイクロカプセルの壁膜を形成させる．

本法ではその原理上液体をマイクロカプセル化できるという特徴がある．壁膜としてはポリアミンと多塩基酸ハライドの重合で得られるポリアミド膜がよく使用され

ている．他の例としては多価アルコールと多塩基酸ハライドからのポリエステル膜などがある．Fig. 22 にはポリアミド膜を形成する場合の概念図を示してある．これによればマイクロカプセル壁膜としてのポリアミド膜の生成は次式のように表現できる．



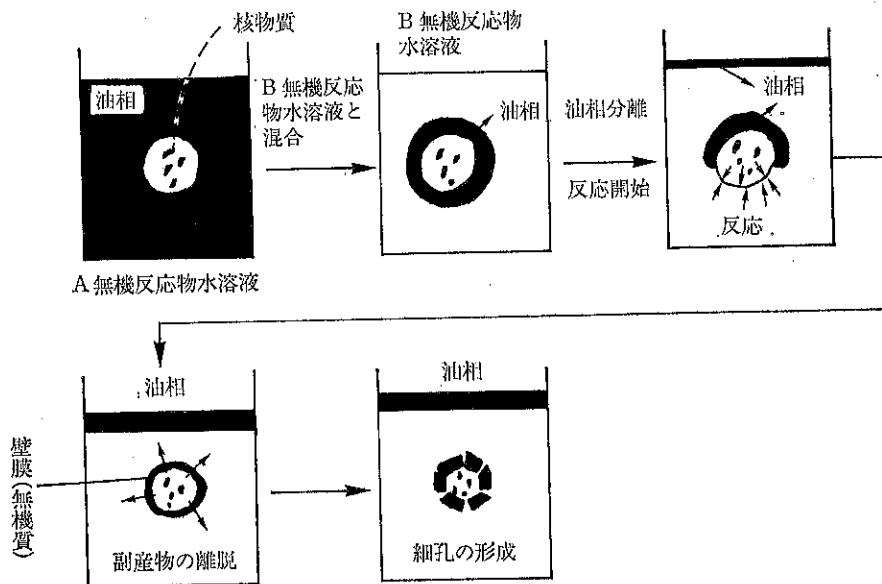


Fig. 23 表面反応法による無機質壁膜の形成とその特徴

式(4)の重合反応の自由エネルギー変化 ΔG が負となるようにあらかじめ反応物質の選択、反応温度の決定をすることが界面反応法の基本である。この場合 ΔG が負として減少した分だけ、液滴表面にポリアミド膜ができ表面にポリアミド膜ができ、表面のエントロピーが増大していることがわかる。つまり液滴表面上でのみ式(4)の重合反応により自由エネルギーが減少しエントロピーが増大するという熱物理学的安定構造がつくりだされる。それがマイクロカプセル壁膜である。Fig. 23 には無機質壁マイクロカプセルの調整法の特徴を示してある。基本的には有機質壁マイクロカプセルの調整法 (Fig. 22 参照) の場合と同じであるが、無機質の壁膜が形成される時に生じた副産物や水が反応系から脱離する際、壁膜に細孔が形成されるという点が相違する。

a)-ii in situ 重合法

この方法は、あらかじめサスペンションをつくり、反応物質 (触媒も含む) を Fig. 24 のように分散相側から、あるいは連続相側からのいずれか一方から供給し、界面 (= 液滴表面) で反応を起こし壁膜をつくる方法である。いずれの場合も反応物質は界面に集中し、界面の自由エネルギーを反応の進行とともに低下させ同時に分子密度の増大によるエントロピー増加を伴って熱物理学的に安定なマイクロカプセル壁膜をつくりだす。

a)-iii 液中硬化被覆法

この方法は、核物質粒子を含む高分子溶液の液滴を硬化剤などにより、液中で液滴表面を不溶化してマイクロカプセルをつくる方法である。硬化にはグルタルアルデ

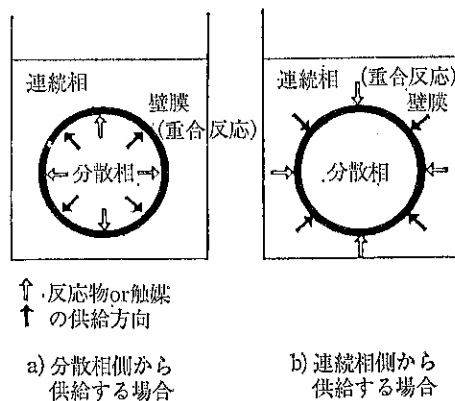


Fig. 24 in situ 重合法における二つの反応物供給方法

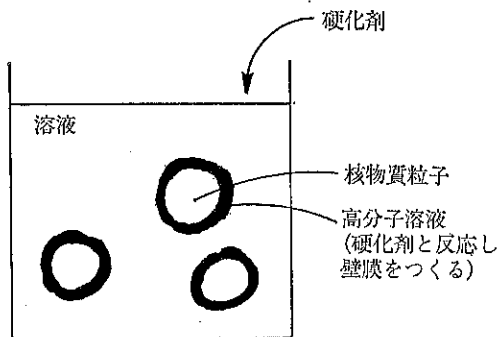


Fig. 25 液中硬化被覆法の概念図

ヒドなどの架橋反応、アルギン酸ソーダと塩化カルシウムから不溶化物を生成する方法などがある。Fig. 25 に

は液中硬化被覆法の概念図を示してある。これによれば液本体中の硬化剤と核物質粒子表面上の高分子溶液との間の重合反応を利用していることがわかる。熱物理学的には次式のように表現できる。

核物質粒子表面上の高分子溶液+硬化剤

$$\longrightarrow \text{壁膜物質 } \Delta G < 0 \quad (41)$$

ここで大切なことは、式(41)の自由エネルギー変化 ΔG が負になるように反応物質の組み合わせを選択することである。本法はオリフィスを用いてあらかじめ調整した液滴を硬化液中に滴下してもマイクロカプセルが得られ、これはオリフィス法と呼ばれている。

b) 物理化学的技法

この方法は分子間相互作用や二層間の分配現象など自由エネルギー変化を根底においている。

b)-i) コアセルベーション法

コアセルベーション法とは溶液の条件を適当に制御することによって熱物理学的に相分離を起こさせ、濃厚相を壁膜として形成させる方法である。本法は次の二つに大別できる。

1) 水溶液系におけるコアセルベーション

2) 有機溶媒系におけるコアセルベーション

両者の共通点は液中に分散している核物質粒子表面に相分離の結合生じた濃厚相が壁膜として形成される点である。濃厚相すなわち高いコアセルベートは相分離時に、核物質粒子表面上で初めから生成するか、または別に液中で生成後に核物質粒子表面に付着して壁膜となる。コアセルベーション法は本質的には混合溶液の自由エネルギーの制御によってなされる。したがって操作変数として添加物による組成、操作温度および pH など多くのものが考えられる。Fig. 26 にはコアセルベーション法による牛血清アルブミンマイクロカプセルの製造の概念図を示してある。これによれば相分離を起こすための自由エネルギー制御はイソプロピルアルコールの滴下

によって行なっていることがわかる。第二ステップとして攪拌しながら加熱すなわち熱エントロピーを加えている。これによって核物質粒子表面上の高いコアセルベートの自由エネルギーは低下し、変性凝固が起こり壁膜となる。

b)-ii) 液中乾燥法

液中乾燥法では以下の方法でマイクロカプセルをつくる。まず核物質粒子を壁膜物質の溶液に分散した液を調整する。次にこの溶液を別の液に入れて複合エマルジョンをつくる。エマルジョンは核物質のまわりを壁膜物質で覆っている粒子からなっている。つまり、エマルジョンを安定化させるための保護コロイド溶液をつくる。そして、壁膜物質を溶解している媒質を除去しマイクロカプセルをつくる。Fig. 27 に液中乾燥法の概念図を示してある。これによれば、液中乾燥法は二つのステップからなっていることがわかる。一つは保護コロイド溶液を攪拌、すなわちエントロピーを増大させることによって自由エネルギーの低下した安定な乳化エマルジョンをつくるステップである。他の一つは安定な乳化エマルジョンに熱エネルギーを加える、または減圧するなどしてエントロピーを与えて熱物理学的に安定なマイクロカプセルをつくるステップである。本法によるマイクロカプセルの具体例として含酵素・ポリスチレンマイクロカプセルなどがある。

c) 物理的技法

この方法は蒸着、摩擦、衝撃などの物理的現象を利用するものである。

c)-i) 気中懸濁被覆法

気中懸濁被覆法とは核物質粒子を流動層中に分散浮遊させ、壁膜物質を溶解したコーティング液をスプレーし、浮遊している核物質粒子表面にスプレー液滴を付着・乾燥させる方法である。Fig. 28 には本法の概念図を示してある。本法は Wurster 法とも呼ばれている。これに

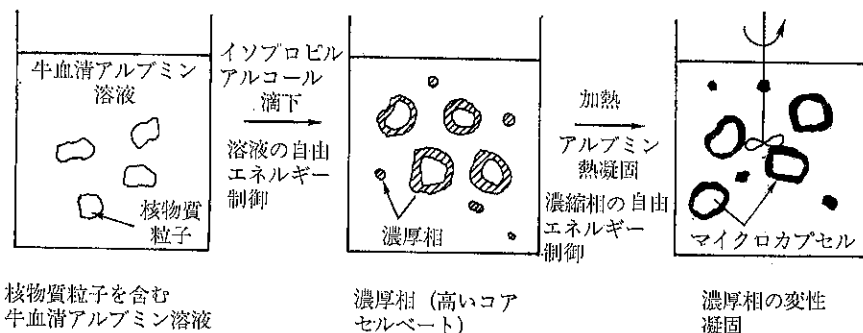


Fig. 26 コアセルベーション法による牛血清アルブミンマイクロカプセル製造の概念図

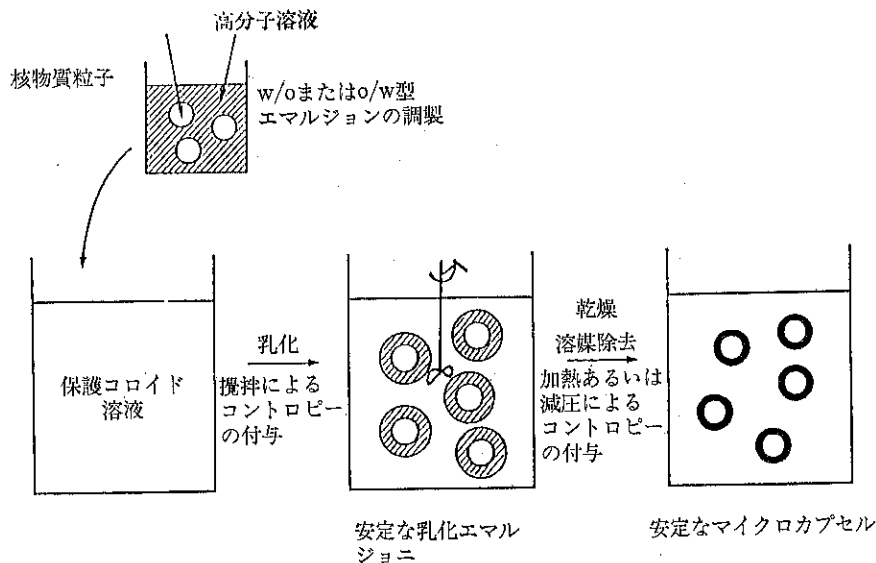


Fig. 27 液中乾燥法によるマイクロカプセルの製造の概念図

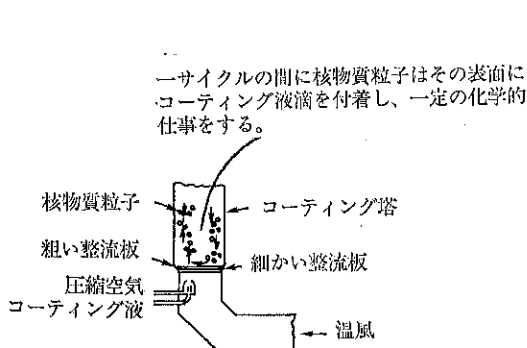


Fig. 28 氣中懸濁被覆法 (Wurster 法) によるマイクロカプセル化の概念図

よれば氣中懸濁被覆法は核物質粒子を供給し装置内に循環させるメカニズムと壁膜物質を含む液を圧縮空気を用いてスプレーによって供給するメカニズムの二つより成っていることがわかる。前者の核物質粒子の装置内循環流は一種のカルノー・サイクル的概念 (Fig. 19, 20 に対する考察と類似している。) によって、一サイクルすることによって壁膜物質を含むスプレー液滴を一定量その表面に付着させる。すなわち化学エネルギーを獲得する。ここに装置内の一見単純な物質の循環運動が実は熱物理学的に最も基本的で重要な意味を生み出す自然のメカニズムであることの根拠をみることができる。

c)-ii スプレー・ドライ法

スプレー・ドライ法は噴霧乾燥法と噴霧凝固法に分けられる。噴霧乾燥法は壁膜物質を溶解した溶液中に核物質粒子を分散し、その分散液をアトマイザーから高温気

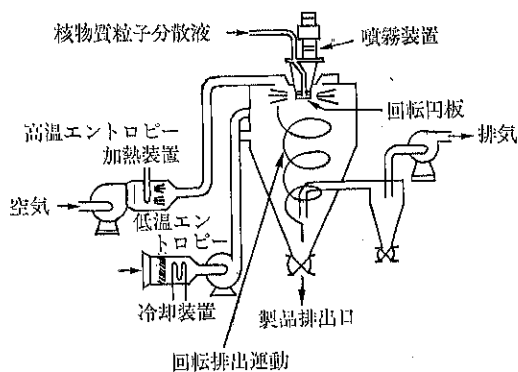


Fig. 29 噴霧乾燥法によるマイクロカプセル化の概念図

流中に噴霧する。高温気流からの熱エネルギーによって噴霧液滴から溶媒が瞬時に蒸気となりエントロピーを増大させ、安定な壁膜が核物質のまわりを覆いマイクロカプセルが作りだされる。一方、噴霧凝固法では核物質を含む溶融液滴を噴霧し、固化させてマイクロカプセルとする方法である。Fig. 29 には噴霧乾燥法によるマイクロカプセル化法の概念図を示してある。ここで大切な点は核物質粒子の分散液のスプレー液滴の装置内での回転排出運動と加熱装置ならびに冷却装置からのそれぞれ高温ならびに低温熱エントロピー供給方法である。なぜならば二つの点が一つの装置内で組み合わせられて噴霧液滴から安定なカプセルへと至る化学的仕事をとりだしているからである。ここにも工学的装置の中に本来的に含まれているカルノー・サイクルの概念をみることができ

る。

c)-iii メカノケミカル法

メカノケミカル法とは、互いに粒子径の異なる異種粉体を乾式で混合すると、小粒子が大粒子表面にほぼ一様に付着した混合状態が生ずるが、この混合状態をつくりさらに機械的衝撃や摩擦を加えて付着小粒子を壁膜にかえマイクロカプセルをつくる方法である。大粒子としてアスピリン含有乳糖顆粒を小粒子であるワックス微粒子と混合機にかけることによって、顆粒表面に滑らかなワックス膜が形成されたマイクロカプセルをつくることができる。このように壁膜用の微粒子としてはワックスとか低融点の高分子などが望ましい。Fig. 30 にはメカノケミカル法によるマイクロカプセル化の原理を示してあ

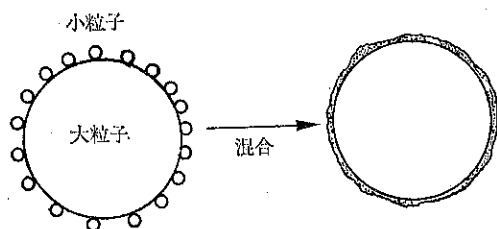


Fig. 30 メカノケミカル法によるマイクロカプセル化の原理

る。これからも本法は粒子設計における単位操作の一つの具体例であることがわかる。

3. おわりに

以上、粉粒体設計における熱物理学という観点から、主として粉体粒子表面の改質法に注目して以下の項目について述べてきた。

- 1) コーティングによる改質
- 2) メカノケミカルな改質
- 3) カプセル化による改質

1) のコーティングによる改質の項において粉粒体設計には、粒子設計と粉粒体設計とがあり、そしてそれぞれは数種類の単位操作から成っていることを述べた。又実際の粒子あるいは粉粒体の設計はこれらの単位操作を適当に組み合わせてできるという視点を示した。この視点は今後のハイテクノロジー時代に益々重要となるものと考えられる。

粒子あるいは粉粒子の設計法の単位操作を基礎にした確立は2) および3) の各項で一貫して述べた現象に対する熱物理学的把握によって達成されるものとする。また、本報は小石の微粒子設計という概念を発展させ、新に熱物理学的考察を加え整理し体系化したものであるとも云うことができる。

メカノフュージョンの新素材開発への応用

——超電導材料、金属・セラミックス複合素材など——

内藤 牧男*, 吉川 雅浩*

Makio Naito Masahiro Yoshikawa

1. はじめに

最近各種新素材開発と関連して、そのベースとなる粉体・微粒子に対する要求はますます高精度化、多機能化する方向にあるが、具体的には次のような点を例としてあげることができるだろう¹⁾。

- (1) 超微粉・超微粒子の製造
- (2) 粉体の精密コントロール、例えばサイズコントロールや表面特性制御など。
- (3) 複合粒子の製造

ここで複合粒子とは、異種の物質を組合せてある特別な機能をもつようにした粒子を言い、従来の粉体の機能をさらに高めた素材として、その応用が期待されるものである。弊社では、(1)の要求に対して既に乾式連続型超微粉碎機“オングミル”を開発したが、その後(3)のニーズに対応すべく、本ミルを更に粒子複合化システムへと発展させた。これが“メカノフュージョンシステム”であり、既に成書^{2,3)}などによりその概要を紹介した。

メカノフュージョンの素材開発への応用に関しては、現在そのほとんどが研究段階にあるため公表できない現状にあるが、これまでトナー、化粧品⁴⁾、傾斜機能材料^{5,6)}、固体潤滑剤⁷⁾、メカニカルアロイングなど各種複合素材の実用化に向けた検討が着々と進んでいる。また最近のメカノフュージョンの傾向として、金属、セラミックスと言った無機素材の複合化のニーズが増えてきている。

そこでここでは、本技術の応用分野の一例として金属、セラミックスを利用した複合新素材の合成プロセスを取り上げ、本技術と新素材開発との接点を探ってみたいと思う。

2. メカノフュージョンシステム

本論に入る前にメカノフュージョンシステムの概要を簡単に説明する。Fig. 1 は、本システムのフローの一例を示したものである。素材となる粉体はそれぞれ計量供給後、②のミキサーで簡単に予備混合され、③のメカノフュージョン用オングミルに投入される。そしてパッチで一定時間処理後、製品となる複合粒子は機内から空気輸送などによりすみやかに取出され、④のミキサーにてロット調製後回収されるという仕組みである。

運転時に考慮すべき因子は、ミル内温度、動力などであり、これらは対象とする素材に応じて適宜設定できる。またオングミル内は、使用条件に応じて雰囲気（不活性ガスなど）を変えることができる。さらに以上一連の操作は、必要に応じて自動運転を行うことが可能である。

Table 1 にメカノフュージョン用オングミルの標準仕様を示すが、ラボスケール（AM-15F）のものから生産機まで各種揃えてある。ただしこれらの処理能力は、組

Table 1 メカノフュージョン用オングミルの標準仕様

型 式	所要動力 [kW]	概略能力 [kg/hr]
AM- 15F	1.5	0.2~0.3
AM- 35F	3.7~7.5	2~ 3
AM- 60F	5.5~18	7~10
AM- 80F	11~30	15~22
AM-110F	22~55	30~45

(注) 概略能力は1時間当たり2パッチ処理した場合の能力である

本システムには上記機械のほか、フィーダ、計量機、プレミキサ、製品捕集装置などが含まれる

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

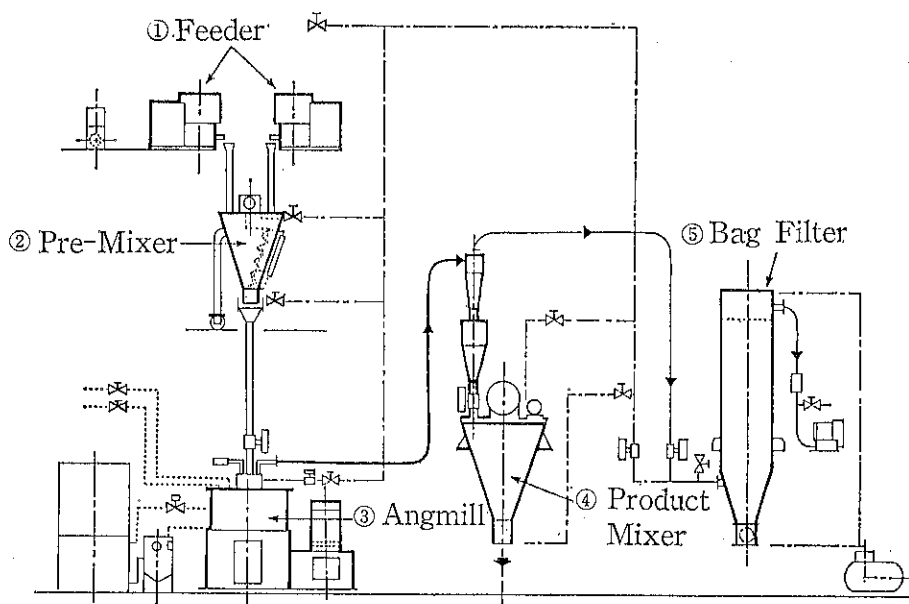


Fig. 1 メカノフュージョンシステムのフローの一例

合せる素材によって若干異なるため、ここではその概略を示した。

複合粒子の製法には様々なものがある⁹⁾が、本法の大きな特徴は、主に以下の点である。

- (1) 乾式機械的方法であること。即ち通常の湿式プロセスにおいては、製品を乾燥状態で使用するさい、残存溶媒などの汚染が問題になることがあるが、本プロセスではそのような問題はない。しかも粉体の乾燥工程などを必要としないので、製造プロセスは極めて簡便である。
- (2) 素材の組合せが比較的広いこと。従って様々の種類の粉体の複合化が可能である。即ち本法では、粒子層に剪断を主体とした応力を付加するため $1\mu\text{m}$ ~ 数 mm 程度の広い粒径範囲にわたって粒子の複合化が可能である。また粒子の組合せ方としては、大粒子と小粒子の場合が最もポピュラーであるが、素材の物性（機械的特性、熱的特性など）に応じて様々の組合せが考えられる。
- (3) さらに本法の特徴として、比較的強固な結合を持つ複合粒子を製造することが可能である。この点は、後述する金属・セラミックス複合素材の製造など各種素材において広く認められている。これらの結合のメカニズムとしては、粒子新生表面の再結合、粒子接触点での塑性変形あるいは局所的発熱による結合など、メカノケミカルな作用を含めた様々の要因が関与していると思われる。従って、本システムをメカノフュージ

ョンと命名した理由も実はこの点にある。

メカノフュージョンによる異種粒子間の結合メカニズムに関しては、現在弊社と慶応大学仙名研究室との間で共同研究を進めており、複合粒子のミクロな形態観察などから、いくつかの興味深い知見が得られている¹⁰⁾。

3. 金属・セラミックス系複合素材分野への応用^{8,9)}

金属・セラミックス系複合材料は、傾斜機能材料をはじめとして、耐摩耗材料、耐熱材料および電子的機能材料など幅広い応用が期待されるものである。しかし粒子自体の硬度が比較的高いため機械的複合化は困難とされ、これまでメッキ法（電解メッキ、無電解メッキ）や CVD 法、あるいは PVD 法などそれぞれに多少試みられている程度である。これらはいずれも量産性が困難であったり、組合せに制限があるなど応用範囲が限定されるようである。

そこで弊社では、メカノフュージョンをこの分野に応用する研究を、宮城高専・丹野研究室と共同しながら進めてきた。ここでは、その一部⁹⁾を紹介する。まず金属素材として SUS316L 粒子（平均粒子径約 $3\mu\text{m}$ ）を、またセラミックスとして 3Y-PSZ 粒子（約 $0.3\mu\text{m}$ ）を選び、両者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を Fig. 2 に示す。ここで複合化の調製は Ar 雰囲気中で行い、またバインダーなどは特

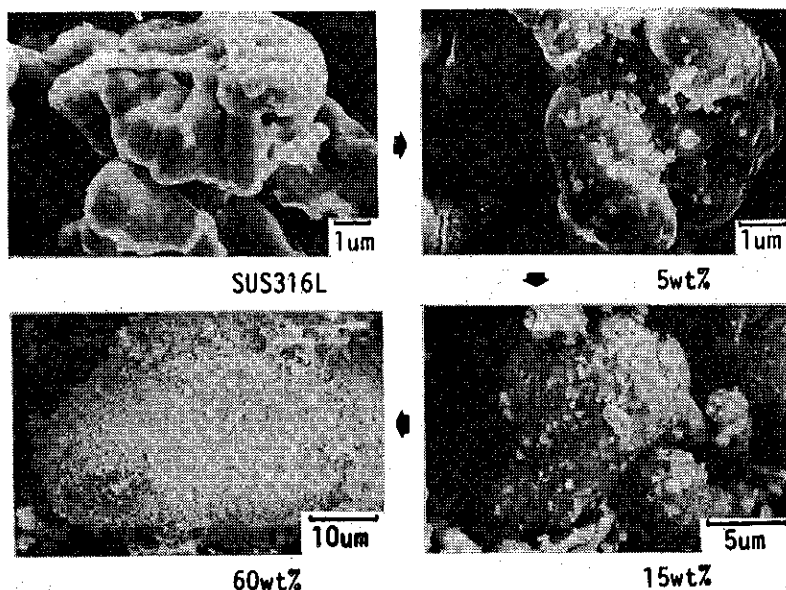


Fig. 2 SUS 316L 粒子表面に 3Y-PSZ 粒子をメカノフュージョン処理したもの⁹⁾

に使用していない。

図より PSZ 粒子 5wt %程度の場合には、この粒子が SUS 表面に個々に分散して粒子形態のまま付着するが、10wt %以上の場合には、核粒子である SUS は PSZ 粒子によってほぼ完全に被覆され、しかも被覆層の厚さは配合比率の増加と共に増大し、いずれも乳鉢で処理しても剝離しないほど強固に被覆していた。

次にこの被覆層の状態をより明確に捉えるため、複合粒子に王水を浸潤させ、核となっている SUS を溶解除去し接合面を走査電顕で観察してみると、Fig. 3 に示すように、PSZ 被覆層は明らかに緻密なシェル構造を呈していることがわかった。

一方、同様の傾向は、SUS304L 粒子 (約 35μm) と Si₃N₄ 粒子 (約 0.3μm) の組合せにおいても見られた。Fig. 4 は、Si₃N₄ 粒子の添加率を 30wt %とした場合の処理時間に伴う Si₃N₄ の付着状態の変化を、走査電顕によって観察してみたものである。処理開始 40 分後では、付着粒子は SUS 表面に不規則な集合状態を呈して付着し、60分経過頃より巨視的には、粒子群はあたかもスラリー状を呈し SUS 粒子表面に塗り付けられるように被覆されていく様子が見られる。その後次第に整粒化の傾向にあって 300 分後ではほぼ滑面状態となり、粒子は塑性変形して核粒子表面を被覆していく様子が観察される。

次に、これらを成型、焼結した場合に得られる特性について報告する。一例として SUS316L/3Y-PSZ 複合粒子成型体を真空雰囲気 5×10⁻⁵ Torr, 1573K で1時

間焼結した場合の組織の観察結果を、Fig. 5 に示す。いずれもセラミックス粒子の分散性に富み、比較的均質組成の複合焼結体を得られた。また PSZ 15wt %以上では、セラミックス部分が連結したいわゆるネットワーク構造を示した。

以上メカノフュージョン法によって得られた複合粒子から、興味深い金属・セラミックス複合素材が得られる

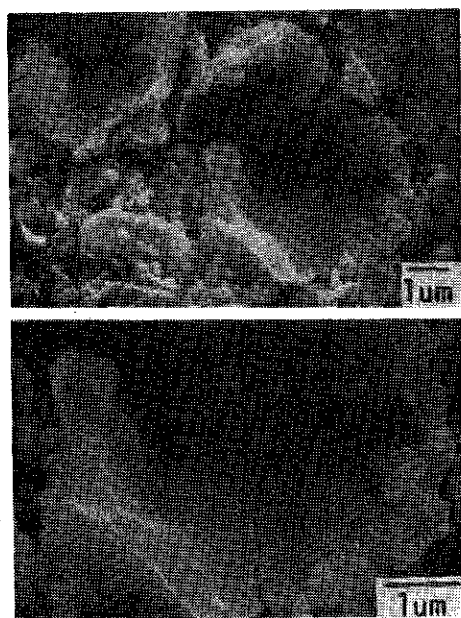


Fig. 3 3Y-PSZ 被覆層⁹⁾ (PSZ 添加率 30wt %, 60分処理品)

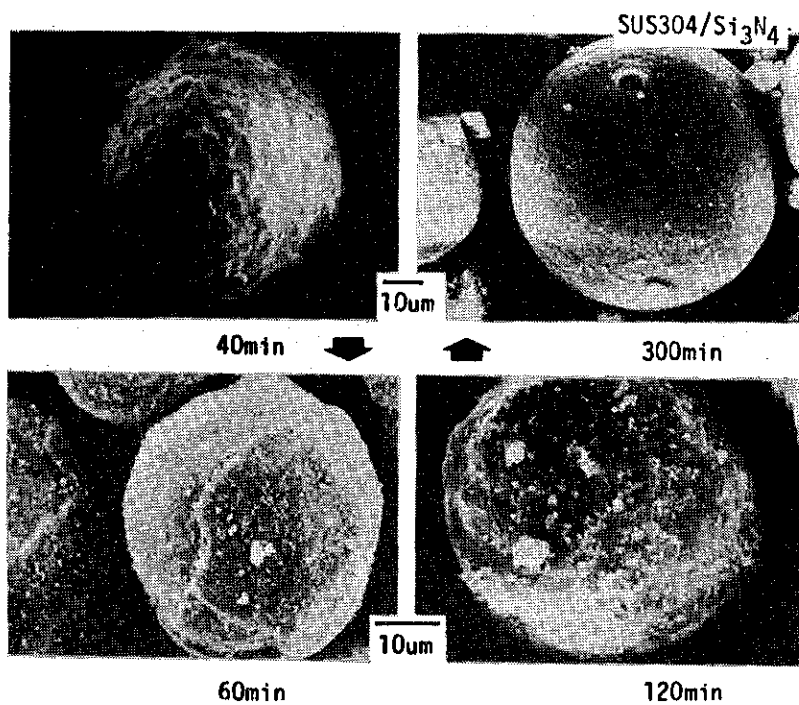


Fig. 4 SUS 304L 粒子と Si₃N₄ 粒子のメカノフュージョン処理過程⁹⁾
(Si₃N₄ 添加率 30 wt%)

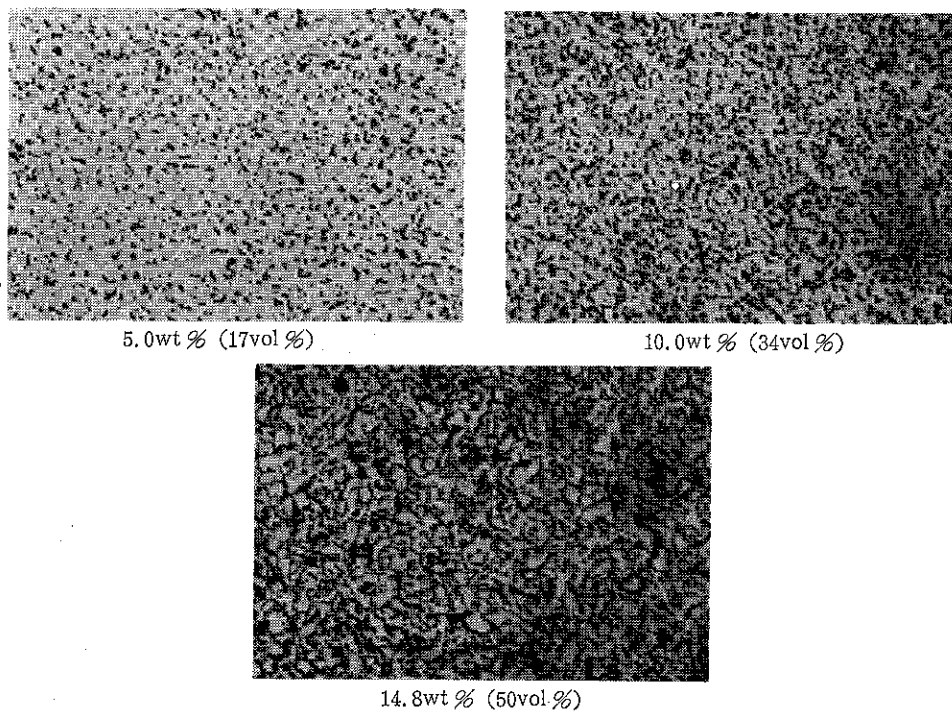


Fig. 5 SUS 316L/3Y-PSZ 複合粒子の焼結組織⁹⁾
(真空雰囲気 5×10^{-6} Torr, 1573K で 1hr
焼結を行ったもの)

可能性のあることがわかってきたが、これらの特徴を示すメカノフュージョン効果としては、主に以下のようなものが考えられるだろう。

- (1) メカノフュージョンにより、各素材粉末は均質かつ十分に分散される。
- (2) 金属粒子表面に、セラメックス粒子がシェル状にかつ強固に結合するので、接合性に優れた複合素材が得られる。しかも両者の結合により、メカノフュージョン処理後のバルクハンドリングのさいにも組成の偏析が生じず、安定した複合粉が調製される。

現在、丹野研究室では、メカノフュージョン法が接合界面の密着性、強度の向上などに及ぼす効果について検討を進めている。

4. 高温超電導分野へのメカノフュージョンの応用

Y系、Bi系、Tl系などに代表される高温超電導体は、単一成分ではなく複合酸化物として存在する。従ってこの新素材にも、メカノフュージョンが密接に関連するものと思われる。そこで弊社では、メカノフュージョンと超電導との関係について基礎的な検討を進めてきたが、ここではその概要を紹介する。なお以下に示す内容は、大阪府産官学共同研究「酸化物超電導体薄膜化技術の開発」プロジェクトの協力のもとに進められたものである。

4.1 メカノフュージョン法により得られる超電導体の特性

超電導体の合成法には、既に知られているように固相、液相、気相から作成する方法がある。Fig. 6に、メカノフュージョン法による超電導体合成プロセスの一例を示す。本法は、粉体を利用した固相法に属する。ここで計量後のメカノフュージョンは各組成粒子を微細化し、これらを均質に調製するとともに複合微粒子化するという固相反応に効果的な粉体処理を行っている。

一方、仮焼成後の粉末は、メカノフュージョンにより短時間分散を行うか粗砕機などで軽く分散させる。これは、粉砕操作が酸化物超電導体の結晶構造に影響を及ぼす^{10,11)}ためである。例えば Bi 系超電導体を粉砕するとアモルファス化が進行し、その後のアニール処理によって結晶性を回復する過程においても高温相に戻らず、低温相への相転移が起こることが報告されている¹¹⁾。そこで本報では、メカノフュージョンにより短時間でかつ軽い分散を行った。なお、これらのメカノフュージョン処理は、いずれも乾式機械的に回分式で処理された。

一例としてここでは、Y-Ba-Cu系を対象物質として用いた場合について報告する。まず数 μm まで微細化した Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO 各粉末を用いて本プロセスにより超電導体を合成し、その温度-抵抗特性を測定すると Fig. 7 に示す結果が得られる¹²⁾。この曲線より、

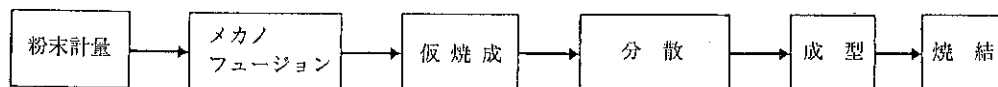


Fig. 6 メカノフュージョン法による超電導体合成プロセスの一例

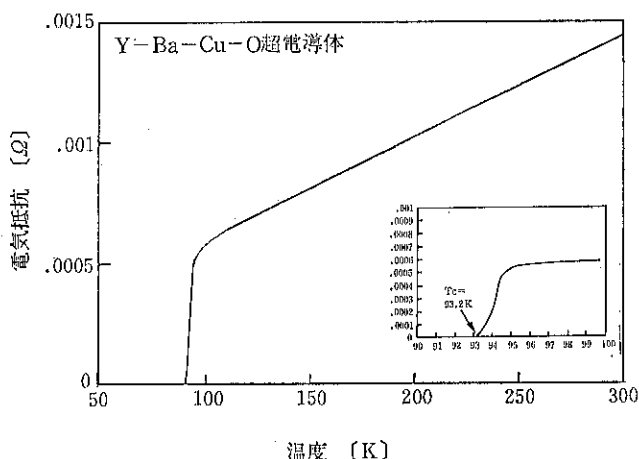


Fig. 7 メカノフュージョン法 (Fig. 6) により得られた Y 系超電導体の温度-抵抗特性の一例¹²⁾

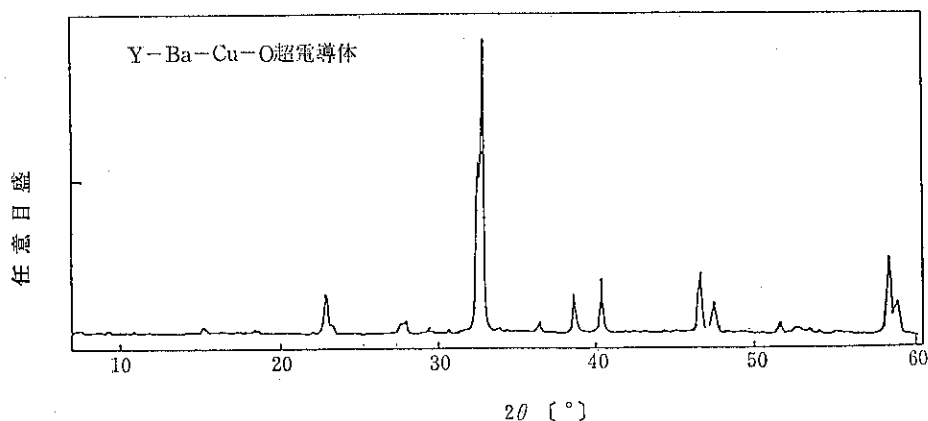


Fig. 8 メカノフュージョン法 (Fig. 6) により得られた Y 系超電導体の粉末 X 線回折図の一例¹²⁾

もこの超電導体の臨界温度 T_c は 93.2K であり、しか同図中の拡大図から明らかなように、その臨界温度幅 (ΔT) は 1K 程度であることがわかる。このことは、本法で得られた Y 系物質が良好な超電導特性を示すことを示唆している。

そこで、この物質をさらに粉末 X 線回折により分析したところ、Fig. 8 にみるように本物質が高温超電導を発現する斜方晶の結晶構造を有しており、しかも他の相の混在がみられないことが確認された。従って、以上より本プロセスにより良好な超電導体を合成できるものと思われる。

次に以上のデータの再現性をみるため、同一操作条件で二回テストを行った場合の結果の例を Table 2 に示す。粉末計量→メカノフュージョン処理後に得られた粉末の中から各 0.2g ずつ任意に 10 点サンプリングして、これらの組成を発光分光分析 (ICP) によって調べたところ、その変動係数はいずれの組成においても 1% 程度であった。さらにこれを処理して得られた超電導体の臨界温度はいずれも 92~93K であり、本法によって良好な特性を示す超電導体を再現性よく得られることがわかった。なおメカノフュージョン法は、Y 系に加え Bi 系

Table 2 計量後メカノフュージョン処理品の組成のパラッキと得られる超電導体の再現性 ($\bar{x}$: 平均, $\sigma/\bar{x} \times 100$ は変動係数を示す。)

組成*	No.	テスト 1		テスト 2	
		σ	$\sigma/\bar{x} \times 100$	σ	$\sigma/\bar{x} \times 100$
Ba/Y		0.026	1%	0.013	0.6%
Cu/Y		0.012	0.4%	0.011	0.4%
T_c		92K		93K	

*Y を 1.0 とした時の相対値

などの超電導体の合成にも応用できる。例えば Pb 添加 Bi 系物質を Fig. 6 に示すプロセスにより合成してみると、Fig. 9 に示すような温度—抵抗特性を示す超電導体得られる。ただし、この超電導体の帯磁率を測定してみると 100% 高温相にはなっておらず、現在、筆者らは熱処理条件を工夫することにより、さらにこの点の改善を進めている。

さて粉体を利用した固相法でありながら、再現性の良い良質な超電導体を合成できるメカノフュージョンの作用効果としては、主に以下の三つが挙げられる。

- (1) メカノフュージョンにより、各成分粒子はサブミクロン単位にまで微細化され、これらがさらに複合微粒子を形成する。
- (2) 各成分粒子が均質に分散した粉体が調製される。
- (3) 上記複合微粒子の結合は比較的強固である。

Fig. 10 は、粉末計量→メカノフュージョン処理後に得られる微粒子の電顕写真の一例を示したものである。ここでは XMA による各組成成分のマッピング像も合わせて示した。これらの一連の写真より、ここで示した微粒子はサブミクロンオーダーに微細化された各原料粉から成る 1 μm 程度の複合体であることがわかる。参考までに、この複合微粒子集合体の粒度分布を Fig. 11 に示す。この図より、複合微粒子の平均粒径は 1 μm 程度であることが確認される。しかも既に Table 2 で示したように、これらの微粒子は比較的均質に分散している。従ってこのような微細化、均質化の作用によって十分な固相反応が行われるため、良好な超電導特性を示す物質が合成されるものと考えられる。

さらにメカノフュージョンのもう一つの特徴として、(3)の効果が期待される。即ち固相反応は固体間の接触点を通じて行われるため、通常その接触点の多い方が反応には有利となるだろう。メカノフュージョンでは、素材

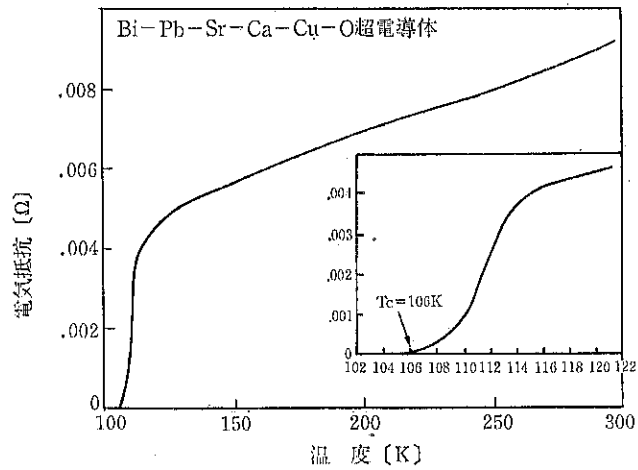


Fig. 9 メカノフュージョン法 (Fig. 6) により得られた Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 超電導体の温度-抵抗特性の一例

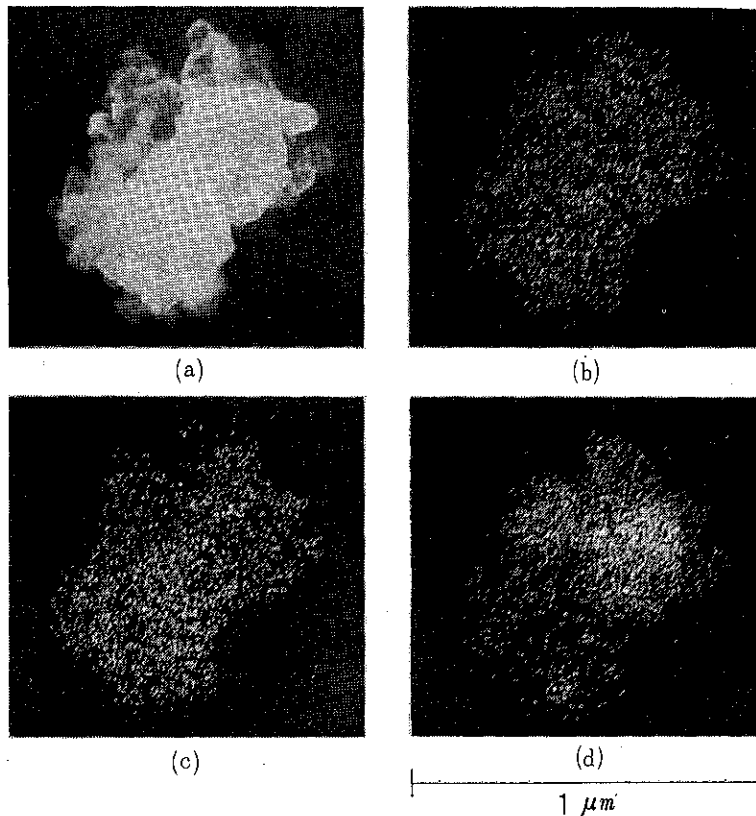


Fig. 10 粉末計量→メカノフュージョン処理後に得られる複合微粒子の電顕写真。
(b), (c), (d) は Y, Ba, Cu 各成分の XMA によるマッピング像

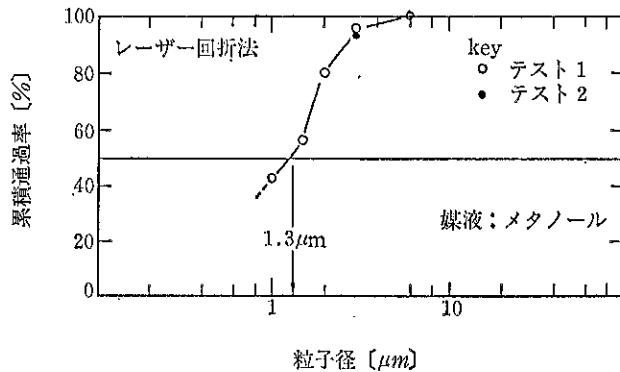


Fig. 11 粉末計量→メカノフュージョン処理後の複合微粒子の粒度分布の一例

粒子間の融合的結合により粒子間の接触点が通常の場合と比べて増加するため、この作用が固相反応の効率を更に高めるのではないかと推察される。

さて、超電導原料粉末をこのように機械的に処理する場合、これらを微細化するにつれて付着、凝集性が増すため、従来の他の乾式プロセスにより原料を十分に調製することは困難であると思われる。現在弊社では、この点も含め酸化物超電導体の製造プロセスの確立を目的として、名古屋大学神保研究室と共同研究を行っているが、例えば乾式振動ボールミルによって先述した Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO 粉末を処理した場合、Table 3 に示すような結果が得られている¹³⁾。ここで臨界温度 T_c は、表中の製造プロセスにより処理した粉末を、さらに成型、焼結してから測定したものである。

この結果より、原料粉末の処理法が超電導特性に影響すること、さらに振動ボールミル法のような従来の乾式プロセスによって良好な特性を示す超電導体を作成することは困難であることがわかる。これらの原因などに関しては、最近いくつかの興味深い知見が得られている¹⁴⁾。

4.2 超電導分野への応用

高温酸化物超電導体を実用化する場合、薄膜、成型体、あるいは線材などの種々形状に加工することになる。成

型体への加工については、4.1 と接点を持つので、ここでは薄膜化及び線材化という二つの分野におけるメカノフュージョン技術の有効性について若干検討してみる。

4.2.1 薄膜化への応用

スパッタ法による成膜では、良質な超電導薄膜を作成するために、ターゲット材の品質、特性が一つの重要な因子になることが知られている。ここでターゲット材としては、超電導成分を含む複合酸化物の焼結体がよく用いられている。従って、この素材に対してメカノフュージョンによる粒子複合化技術が応用できることになる。ここでは一例として、 $Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O$ 薄膜の合成に、メカノフュージョン法により製造したターゲットを利用した例について報告する^{15),16)}。

まず Bi 、 Pb 、 Sr 、 Ca 、 Cu 各組成粉末を所定の配合比でメカノフュージョン処理し、これを仮焼成したものをターゲット素材粉末とした。この粉末を成型、焼結すればターゲット材が得られるが、ここでは予備実験として粉末のままターゲットとして用いた。

Fig. 12 に、使用した rf スパッタ装置の概略を示す。まず 5 時間プレスパッタを行った後 7 枚の薄膜（膜厚 $0.5 \sim 1 \mu m$ ）を作成してみた。各薄膜の組成を ICP によって測定し、そのバラツキを求めてみるといずれの組成においても変動係数で 5 % 以内であった。次にこれらのうちの 1 枚を $850^\circ C$ で 170 時間熱処理してその温度一抵

Table 3 原料粉末処理法が超電導特性に及ぼす影響 (No. 2, 3 は、名古屋大学・神保研究室のデータ¹³⁾)

No.	処 理 法	成型前の粉末調製プロセス			$T_c [K]$
1	メカノフュージョン	混合粉碎	仮焼分散		92~93
2	乾式振動ボールミル	混合粉碎	仮焼分散		79.3
3	"	混合粉碎	仮焼分散	仮焼分散	84.7

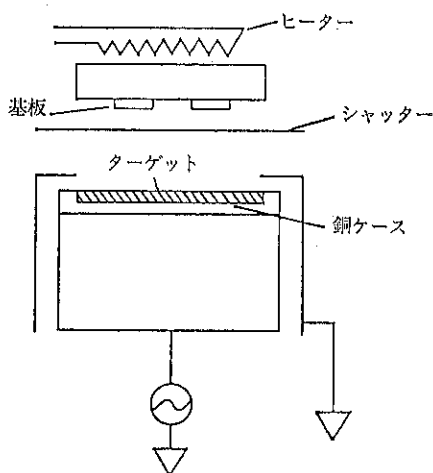


Fig. 12 rf スパッタ装置の概略

抗特性を測定したところ、Fig. 13 に見るように $T_c = 102\text{K}$ という良好な超電導特性を示した^{15,16)}。

一方、同様のことは、Y系の薄膜を作成する場合にも確認されている。例えば、 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO を所定の配合比でメカノフュージョン処理し、さらに仮焼成、メカノフュージョンを行った複合粉末を素材として焼結体ターゲットを合成し、これを用いてイオンビームスパッタ法により薄膜を作成してみた。得られた薄膜を熱処理したものは、 $T_c = 88\text{K}$ という良好な温度—抵抗特性を示した。

以上の実験結果より、本法で製造したターゲット材は、良質な超電導薄膜の製造に寄与するものと考えられる。なおメカノフュージョン処理は乾式かつ回分式で行

われるためターゲット材の組成比を簡単に換えられるというメリットも有している。

4.2.2 線材化への応用

超電導線材の分野においては、現在テープ状線材などの素材として、各種粉末が用いられる。この場合、粉末を銀製パイプなどに充填した後、線引き、圧延、焼成等を行う訳であるが、この場合に求められる粉末の第一条件は、各組成ができるだけ細かく、かつ均質に分散していることである。

そこでこの粉末の製造に及ぼすメカノフュージョン法の効果を検討してみると、既に述べたようにこの方法では、乾式機械的方法でありながら極めて高分散の複合微粉体を得ることが可能である。

従って現在基礎実験の段階ではあるが、本法は超電導線材化の分野に対しても、有効な生産手段となる可能性があると考えられる。

5. おわりに

以上メカノフュージョンの新素材開発への応用の一試みとして、ここでは最近注目されている二つの素材に焦点を絞って解説した。なお、超電導体合成用などに用いられる原料粉末は比較的細かいため、弊社では、粉体の付着、凝集を抑制しながらこれら进行处理する新メカノフュージョン機 (AM-20FS) を最近開発した。本機の詳細については、同誌別稿に紹介されているが、今後超電導分野に利用して頂けたら幸いである。

複合微粒子は、先端材料分野に応用する上でポテンシャルの高い粉末材料と思われるが、これを具体的な素材開発に結びつけていくためには、各界の専門家の方々

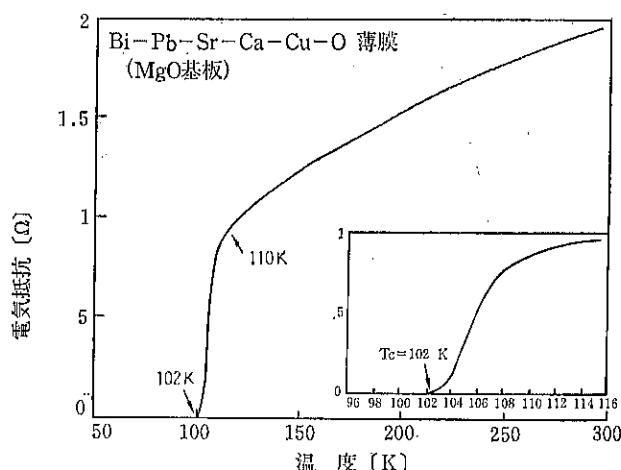


Fig. 13 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 超電導薄膜の温度—抵抗特性の一例^{15,16)}

の協力, さらにはユーザーとの協力など, 各層でのメカノフュージョンが必要である. この場をお借りして弊社との協同研究にご指導, ご協力頂いている先生方に感謝するとともに, 本拙稿がユーザーの方々にも何らかの参考になれば幸いである.

引用文献

- 1) 内藤: ニューセラミックス, No. 7, p. 37 (1988)
- 2) Yokoyama Tohei, K. Urayama, M. Naito, M. Kato and Toyokazu Yokoyama: Proceedings of the 2. Japan-Soviet Symposium on Mechanochemistry, p. 281 (March, 1988 Tokyo)
- 3) ホソカワミクロン(株)粉体工学研究所: “メカノフュージョン”, 自社出版 (1989年6月1日, 初版発行)
- 4) 鈴木: フレグランスジャーナル, No. 85, p. 64 (1987)
- 5) 村田: 化学装置, 1月号, p. 94 (1989)
- 6) 荒川: 粉碎, No. 33, p. 60 (1989)
- 7) 藤原, 溝田, 仙名: 平成元年度秋期研究発表会講演要旨集, p. 132 (1989年11月, 東京)
- 8) 丹野: 粉碎, No. 33, p. 81 (1989)
- 9) 丹野: 粉体工学会第25回夏期シンポジウム要旨集, p. 31 (1989年7月, 函南)
- 10) 落澤, 桜井, 江藤, 大友: 1989年秋季第50回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 28p-N-14 (1989年9月, 福岡)
- 11) 淡野, 高木, 桑原: 平成元年度秋期研究発表会講演要旨集, p. 53 (1989年11月, 東京)
- 12) 内藤, 吉川, 四谷: 粉体および粉末冶金, 37, No.1 (1990) に掲載予定
- 13) 近藤: 名古屋大学工学部化学工学科, 1988年度卒業論文
- 14) 横山 (豊), 近藤, 神保, 内藤, 吉川: 化学工学会第22回秋季大会研究発表講演要旨集, G302 (1989年10月, 東京)
- 15) Yotsuya, T., Y. Suzuki, S. Ogawa, H. Imokawa, M. Yoshikawa, M. Naito, R. Takahata and K. Otani: Japanese Journal of Applied Physics 28, L972 (1989)
- 16) Yotsuya, T., H. Imokawa, M. Yoshikawa, M. Naito, K. Otani, Y. Suzuki and S. Ogawa: Proceedings of International Cryogenic Materials Conference (July, 1989, Los Angeles, U. S. A.)

アモルファス固相からの結晶性微粒子の生成とその応用

小久保 正*

Tadashi Kokubo

1. はじめに

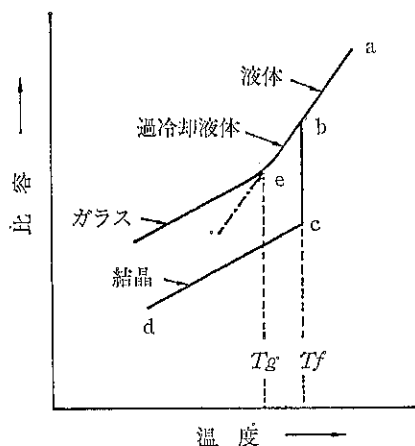
従来結晶性微粒子は、主に気相や液相から作られてきた。しかし、アモルファス（非晶質）固相も、結晶性微粒子を生成させるための母相になり得る。アモルファス固相は、熱力学的に非平衡相である。したがってすべてのアモルファス相は安定相の結晶に変化しようとする傾向を有している。室温付近で実際にそれが起きないのは、原子の動きがきわめて狭い範囲に限定されているためである。温度を上げると原子の動きが容易になるので、実際に結晶化が生じる。その際温度を高く上げ過ぎなければ、一般に固相中での原子の拡散速度は、気相や液相中でのそれよりはるかに小さいので、結晶の核生成速度や成長速度を容易に制御することができる。したがって、所望の大きさの粒径の揃った結晶性粒子を分散性の良い状態で析出させることが容易である。

ただし、一般にアモルファス固相全体を結晶に変化させることは容易でなく、結晶性粒子の間にアモルファス相がいくらか残る。したがって、結晶性微粒子だけを利用する場合には、そのアモルファス相を溶解除去しなければならない。その手間は、水溶液中で生成した結晶性微粒子を集める手間に比べれば厄介である。しかし、それでもなお、粒径の揃った微細な結晶粒子を得る方法として、この方法が意義を持つ場合がある。結晶性微粒子の間のアモルファス相がマイナスの効果と及ぼさなかったり、むしろプラスの効果をもたらす場合もある。そのような場合にはアモルファス相を溶解除去する必要がなく、しかも容易に所望の形状の結晶性微粒子—アモルファス相複合体を得ることができる利点を有する。

以下に、アモルファス固相中での結晶性微粒子生成の原理、特徴、応用例などを紹介する。

2. アモルファス固相中での結晶性微粒子生成の原理と特徴

アモルファスは、原子の配列に長距離秩序がみられない固体を指す。したがって、非晶体とも呼ばれる。その代表的なものはガラスである。一般に液体は冷却されると凝固点（Fig. 1 の T_f ）で結晶に変化する。しかし、ある種の液体は凝固点を過ぎても結晶に変化せずそのまま過冷却され、ある温度（Fig. 1 の T_g ）以下では全く液体としての物性を失う。この温度をガラス転移温度と呼び、この温度以下に冷却された非晶体をガラスと呼ぶ。



T_f : 凝固温度
 T_g : ガラス転移温度

Fig. 1 液体—結晶—ガラスの関係

* 京都大学化学研究所
(〒611 宇治市五ヶ庄)
Tel. (0774) 32-3111

ぶ。過冷却液体もガラスも共に結晶より高い自由エネルギー状態にあるので、よりエネルギーの低い結晶状態に変化しようとする傾向を有する。しかし、ガラス状態では原子の動きがきわめて狭い範囲に限られているので、実際には結晶化が生じない。これに対し過冷却液体状態では、原子の動きが比較的容易であるので、実際に結晶が生じ得る。したがって、厳密には、以下では、「アモルファス固相からの結晶性微粒子の生成」ではなく、「過冷却液体中からの結晶性微粒子の生成」を扱うことになる。ただし、ガラス転移温度付近の過冷却液体中での原子の動きはきわめて緩慢であるので、その中での結晶生成は、通常の液体中での結晶生成とはかなり異なる特徴を示す。

一般に、過冷却液体中での結晶核生成速度 I ならびに結晶成長速度 U と温度 T との間には、次の関係が成り立つ^{1,2)}。

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-16\pi r^3 T_f^2}{3RT \Delta H_v^2 (T_f - T)^2}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (1)$$

$$U = U_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_m'}{RT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{-\Delta G_v'}{RT}\right)\right) \quad (2)$$

ここで、 r , ΔH_v , ΔG_m は、それぞれ結晶と過冷却液体の間の界面エネルギー、凝固点における凝固の潜熱、過冷却液体中から結晶中へ原子が移動するのに要する活性化エネルギーである。また、 ΔG_v , $\Delta G_m'$ は、それぞれ結晶一過冷却液体間の自由エネルギー差、結晶成長の際原子が移動するのに要する活性化エネルギーである。これらの関係は、Fig. 2 のように図示される。図から明らかに、過冷却液体中では、結晶核生成速度が最

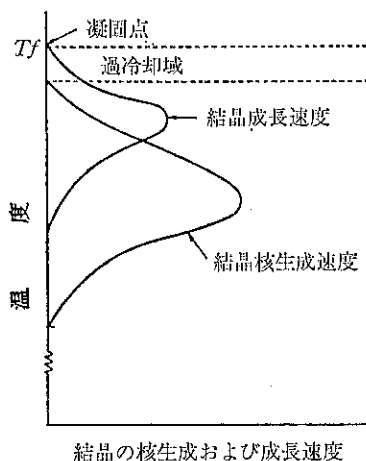


Fig. 2 結晶核生成速度ならびに結晶成長速度と温度の関係

大となる温度と、結晶成長速度が最大となる温度の間にかなり大きい差が存在し、前者は必ず後者より低い温度にある。さらに過冷却液体中では、一般に原子の移動速度が温度とともに徐々に変化するので、結晶核生成速度と結晶成長速度も共に広い温度域にわたって徐々に変化する。したがって、アモルファス固相をまず結晶核生成速度が最大となる温度で一定時間保持し、次いで結晶成長速度が適当な値となる温度で一定時間保持するか、あるいは、アモルファス固相を室温から一定速度で昇温させて、結晶核生成速度が比較的大きくなる温度域を通過させ、さらに結晶成長速度が適当な値となる温度で加熱処理を止めれば、所望の大きさの、粒径の揃った結晶粒子を多数析出させたアモルファス相を得ることができる。過冷却液体中で1個結晶核ができると、そのすぐ側はその結晶成分に希薄になるので、次の結晶核はそれからかなり離れたところになる。その結果、過冷却液体中で作られる結晶粒子は個々別々にアモルファス中に均一に分散することになる。

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成のガラスから、同じ組成の結晶粒子が生成する場合の、核生成速度と、成長速度の温度依存性を調べた結果を Fig. 3 に示す^{3,4)}。Fig. 3 から実際にこの場合にも、過冷却液体中での結晶生成についての上記の特徴がきわめて良く表われていることがわかる。

それでは、実際にどの程度の結晶粒径の制御が可能であろうか、 PbTiO_3 66.6, $\text{AlO}_{1.5}$ 16.7, SiO_2 16.7 モル%の組成のガラスを $48^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で室温から $500 \sim 1100^\circ\text{C}$ の種々の温度まで昇温し、それぞれの温度に到達すると同時に冷却させて、ガラス中に析出したチタン酸鉛 (PbTiO_3) 結晶の粒径と量を走査型電子顕微鏡観察と X 線回折により調べた結果を Fig. 4 に示す⁵⁾。

Fig. 4 から、加熱処理温度を変化させることによって、析出する PbTiO_3 結晶の総量を $60 \sim 70\text{vol}\%$ に保ったまま、粒径を 16nm から $2.5\mu\text{m}$ までの広い範囲に変化させることができることがわかる。Fig. 5 には Fe_2O_3 40, $\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2$ 60wt% 組成 (Fe^{3+} の1部は熔融時に還元される) のガラスを $300^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で種々の温度まで昇温し、それぞれの温度に到達すると同時に冷却させた試料について、その中に析出したマグネタイト (Fe_3O_4) 結晶の粒径と量を X 線回折と透過電子顕微鏡により調べた結果を示す⁶⁾。Fig. 5 から、この場合にはマグネタイト結晶の粒径と量を、それぞれ $6 \sim 100\text{nm}$, $9 \sim 36\text{wt}\%$ の範囲で加熱温度により変化させることができることがわかる。Fig. 6 は、 700°C まで加熱処理した試料の透過電子顕微鏡写真である。図から、マグネタイト結晶は個々別々に分散して、しかも粒径も揃えて析出していることがわかる。

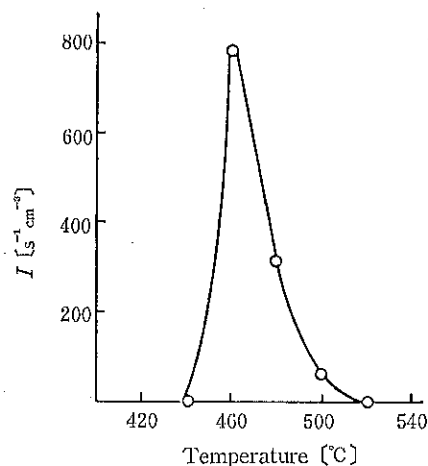


Fig. 3 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス中での $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の核生成速度 I と成長速度 $U^{3,4)}$

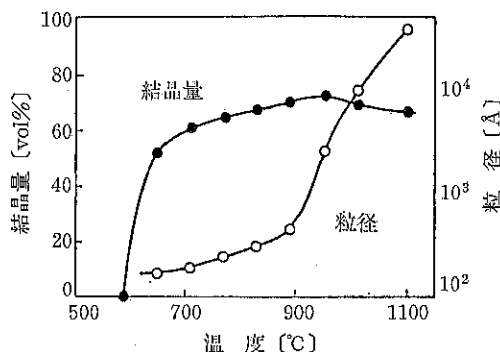
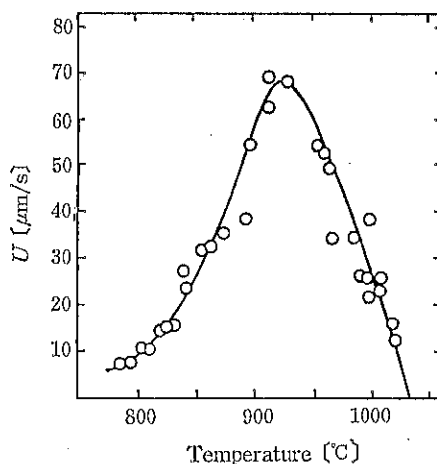


Fig. 4 ガラス中に析出した PbTiO_3 結晶の量と粒径⁵⁾

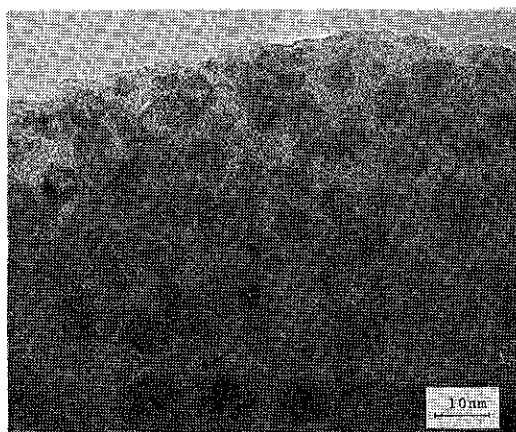


Fig. 6 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスマックス中に析出したマグネタイト結晶粒子 (透過電子顕微鏡写真)

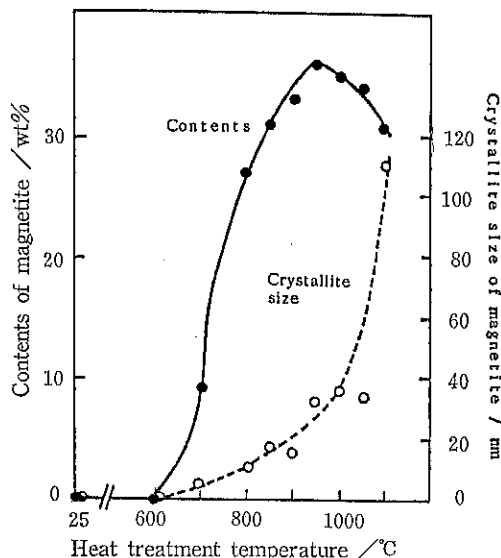


Fig. 5 ガラス中に析出したマグネタクト結晶の量と粒径⁶⁾

以上は、アモルファス相中に結晶相が1種類だけ析出する例であるが、アモルファス相の組成と加熱処理温度を適当に選べば、アモルファス相の中に結晶性微粒子を2種類以上互いに均一に分散し合った状態で析出させることも可能である。この種の多相系材料は、しばしば1種類の結晶相だけからなる材料では示し得ない特性を示すことがある。

結晶性微粒子をアモルファス相から分離しないで利用する場合には、アモルファス相の段階で最終製品の形まで成形しておくことが便利である。ガラスのようなアモルファス相は、熔融状態から冷却される時、徐々にその粘度を増大させるので、温度域を適当に選べば、きわめて容易に複雑な形状にも成形することができる。ガラス中に結晶性微粒子を多量に析出させると、その体積がやや小さくなるが、その変化は0.5~2%程度であり、結晶性粉

末を焼結する場合の変化量15%程度に比べるときわめて小さい。したがって、この方法によればきわめて寸法精度の高いアモルファス相-結晶性微粒子複合体を得ることができる。さらにこの方法においては気孔が生じる機会がない。したがって、一般に結晶性粉末の焼結においては粒間の気孔を除くことが容易でないのに対し、この方法においては、きわめて容易に気孔を全く含まない成形品を得ることができる。

3. アモルファス固相中からの結晶性微粒子生成の応用

3.1 金赤ガラス¹⁾

アモルファス固相中での結晶性微粒子の生成は、かなり古くから利用されてきた。金赤ガラスがその代表的な例である。 $K_2O-CaO-SiO_2$ 系の通常のガラス組成に、4wt%程度の Sb_2O_3 と0.005~0.1wt%の $AuCl_3$ を加え、熔融、冷却すると、金が Au^+ イオンの形で溶解したガラスが得られる。それを600~800°C付近で加熱処理すると、ガラス中の Sb^{3+} イオンが Sb^{5+} となり Au^+ イオンが Au^0 となる。こうして作られた Au^0 はいくつか集まって結晶粒子を作り、直径5~60nm近くまで成長するとガラスは、赤い色を呈するようになる。

3.2 感光性ガラス²⁾

Li_2O-SiO_2 系の組成に0.05wt%程度の CeO_2 と0.001~0.02wt% $AuCl_3$ を加え、熔融、冷却すると、 Ce^{3+} と Au^+ がイオン状で溶解したガラスが得られる。これに紫外線が照射されると、紫外線を受けた場所だけの Ce^{3+} が Ce^{4+} となり、 Au^+ が Au^0 となる。この段階では無色であるが、これを400~600°Cに加熱すると Au^0 がいくつか集まって結晶粒子を作り紫外線を受けた場所だけが赤色を呈する。さらに加熱を続けると Au 結晶の周囲に $Li_2O \cdot SiO_2$ 結晶が析出し、そこだけが乳濁する。この結晶は周囲のガラス相よりフッ化水素酸によく溶けるので、これをフッ化水素酸に浸漬すると、紫外線を受けた場所だけが溶解除去される。したがって、この方法を用いれば、紫外線を照射する時に用いるフォトマスクのパターンに応じた穴や溝をガラスに容易に作ることができる。

3.3 フォトクロミックガラス³⁾

$Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 系の組成に1.5wt%程度の $AgCl$ を加え、熔融、冷却すると、 Ag^+ と Cl^- がイオン状で溶解したガラスが得られる。これを500~600°Cで加熱処理するとガラス中に直径10nm程度の $AgCl$

微結晶が生成する。この結晶自体は光を吸収せず、しかも微粒子であるので、この結晶粒子を析出したガラスも透明である。しかし、これに強い光が照射されると、 $AgCl$ 結晶が、写真の場合と同様に分解して Ag^0 と Cl^0 となり Ag^0 はいくつか集まって Ag 微結晶を作る。この Ag 微結晶は光を吸収するので、ガラスは暗化する。光の照射が止まると、 Ag 結晶は周囲に留まっていた Cl^0 と再結合して $AgCl$ にもどり、ガラスも透明にもどる。このガラスは、光の強度に応じて透過率の変化するメガネ用ガラスなどとして実用化されている。

以上は、アモルファス相のごく一部を結晶性微粒子に変化させて利用する例であるが、アモルファス相の大部分を結晶性微粒子に変化させて利用する例も多い。

3.4 耐熱性結晶化ガラス⁷⁾

$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系の組成に2~3wt%の TiO_2 と ZrO_2 を加え熔融、冷却すると、5nm程度の大きさの2液相分離を生じたガラスが得られる。これを900°C付近まで加熱処理するとまず微量の $ZrO_2 \cdot TiO_2$ 結晶が析出し、次いでその周囲に Li_2O と Al_2O_3 を固溶した直径0.1 μm 程度の β -石英結晶粒子が多量に析出する。この結晶は、周囲のガラス相に近い屈折率を有し、しかも粒径が小さいので可視域の光をほとんど散乱せず、結晶化ガラスは高い透明性を示す。しかも、周囲のガラス相は正の熱膨張係数を示すのに対し、この結晶は負の熱膨張係数を示すので結晶化ガラスは零の熱膨張係数を示し、急熱や急冷をされても破壊しない。そこでストーブや建物の防火窓などとして用いられる。

さらに高温の1100°C付近まで加熱処理すると、 β -石英が消失し、かわって直径1 μm 程度の β -スピジュメン($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)結晶が析出する。こうなると、透明性が失われ、熱膨張係数がやや大きくなるが、機械的強度の高いものが得られる。そこで、これは直接火にかけることができる食器や電子レンジのターンテーブルなどとして利用される。

3.5 歯冠用結晶化ガラス⁸⁾

従来、人工歯(歯冠)は、長石と石英の混合粉末を焼結する方法によって作られてきた。これは、天然歯に近い外観を示し、傷がつきにくく、有害なイオンを溶出しにくい特徴を有しているが、焼結の際大きく収縮するので、周囲の歯にぴったり合う形や大きさのものを作り難い欠点を持っている。そこで、最近では上記の陶歯に代って成形の容易なレジンや金属が主に用いられるようになっていく。しかし、ガラス中に結晶性微粒子を生成させる方法によれば、融液の状態で金属と同様に鋳造法に

より、複雑な形状にも成形しておくことができ、しかも得られたガラスを加熱処理してその中に径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の結晶性微粒子を生成させれば、天然歯と同様の色調、透明性を有し、有害なイオンを溶出せず、しかも陶歯よりもかなり高い機械的強度を示す寸法精度の高い歯冠を得ることができる。析出結晶相に雲母などを選べば、切削加工も容易である。そこで、この目的に適した結晶化ガラスが多数発表されている。MgO-CaO-TiO₂-SiO₂-P₂O₅ 系ガラスを歯冠状に成形したものと、それを加熱処理して、ガラス中にアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}, \text{F}_2)$) とチタン酸マグネシウム (MgTiO_3) の結晶性微粒子を析出したものの写真を Fig. 7 に示す。

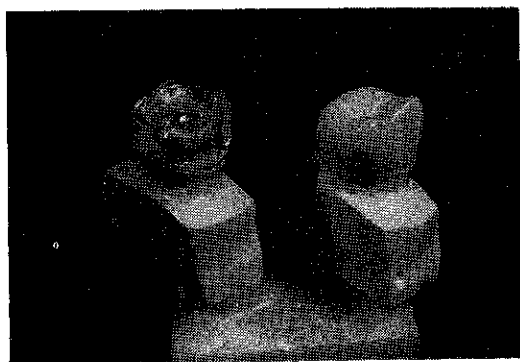


Fig. 7 歯冠状に铸造したガラス（左）とそれを加熱処理により結晶化したもの（右）

3.6 建材用結晶化ガラス⁷⁾

以上はすべて、ガラスを液体の状態では最終製品の形に成形し、その後再加熱処理により結晶性微粒子を生成させて利用する例であるが、ガラスをいったん粗粒状もしくは細粒状にして、それを所望の形に加圧成形後、加熱処理して結晶性微粒子を生成させた方がよい例もある。CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系のガラスを径 $1 \sim 7 \text{mm}$ の大きさに粉碎し、これを所望の形に詰め、 1100°C 付近まで加熱すると、まずガラス粒子どうしが融着し、次いで長さ $1 \sim 3 \text{mm}$ の針状の β -ウオラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 結晶が各ガラス粒子の表面からだけ内部に向かって成長し、Fig. 8 に示すような模様を示すようになる。このような構造の結晶化ガラスは大理石のような外観を呈し、しかも大理石より高い機械的強度と耐蝕性を示し、さらに加熱処理により曲面などにも変形させることができる。したがって、駅やビルの外装用建材として用いられる。

3.7 人工骨用結晶化ガラス⁸⁾

MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅ 系ガラスを径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒

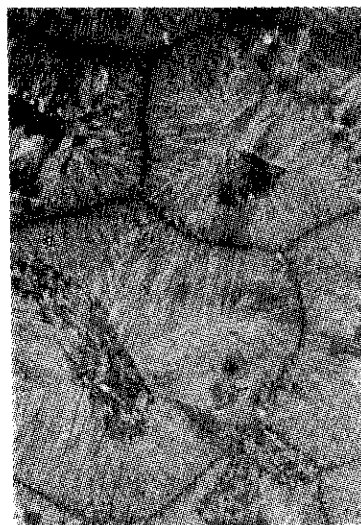


Fig. 8 建材用結晶化ガラスの顕微鏡写真⁷⁾

度に粉碎し、所定の形に加圧成形した後、 1050°C 付近まで加熱処理すると、ガラス粉末どうしがまず融着し、次いでアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}, \text{F}_2)$) と β -ウオラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) が Fig. 9 に示すように、ともに直径 $0.1 \mu\text{m}$ 、長さ $0.5 \mu\text{m}$ 程度の樹枝状結晶として約 30% ずつ互いに均一に分散し合って析出し、ち密な結晶化ガラスが得られる。ガラス粒子をこの程度に細くするとウオラストナイトはガラス粒子表面からではなく、アパタイトとともにガラス中に均一に析出するようになる。この結晶化ガラスは、Fig. 10 に示すように生体内で短期間に骨と自然に化学的に結合し、しかも長期間にわた

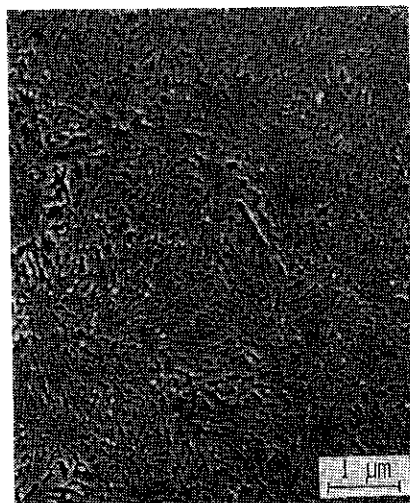


Fig. 9 アパタイト（黒い部分）とウオラストナイト（白い部分）の微結晶を均一に析出した人工骨用結晶化ガラスの走査電顕写真

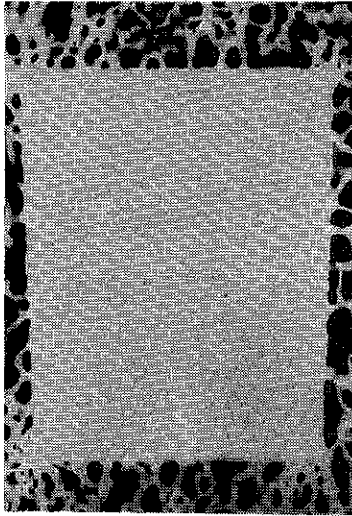


Fig. 10 羊の脊椎骨を置換して周囲の海綿骨と結合した人工骨用結晶化ガラス（レントゲン写真）

って高い機械的強度を保つので、人工骨や人工歯根として利用される。これらの複数の特性は、ガラス、アパタイト、ウォラストナイトの3相が微細な次元で互いに均一に分散し合っていることである。

3.8 癌温熱治療用結晶化ガラス

Fig. 5 及び 6 に示した結晶化ガラスは、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成のガラスまたは結晶のマトリックス中に微粒のマグネタイトが分散した構造をとっている。 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成のマトリックスは生体内で体液と反応してその表面に骨類似のアパタイト層を作り、互いに結合し、また骨とも結合する性質を有している。一方、分散相のマグネタイトは強磁性を有し、交流磁場の下でヒステリシス損に比例した発熱を示す性質を有している。従って、この結晶化ガラスを癌の患部に埋入するとそこに長期に安定に留まり、しかも交流磁場下で癌だけを局部的に加熱することができる。癌細胞は熱に弱く 43°C 付近に加熱されると死滅し、しかも腫瘍部は血管や神経の発達が悪いので周囲に比べ血流の冷却効果が小さく、加熱され易い。従って、この種の結晶化ガラスは癌温熱治療用発熱体として役立ち得る。

3.9 磁気記録用バリウムフェライト⁹⁾

以上はすべて、アモルファス固相中に析出した結晶性微粒子を、アモルファス相と共に利用する例であるが、アモルファス相を除去して結晶性微粒子だけを利用する例もある。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系の組成のガラスをフレー

ク状に成形し、適当な温度で加熱処理すると、バリウムフェライト ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) 結晶が、径約 80nm、厚さ約 30 nm の六角板状粒子として個々別々に分散した状態で析出する。これを熱酢酸溶液に浸漬すると、周囲のガラス相が溶解除去され、バリウムフェライト粒子だけを集めることができる。ガラス組成にあらかじめ少量の CoO と TiO_2 を加えておくと、その一部がバリウムフェライト中に固溶し、磁気記録材料として適した飽和磁化と保磁力を示すものが得られる。この種の微粒で板状のバリウムフェライトは高密度記録用の垂直磁気記録媒体の材料として利用される。

4. おわりに

以上、アモルファス固相中での結晶性微粒子の生成について、その原理と特徴、およびその特徴を生かしたいくつかの応用を紹介した。今後もその特徴を生かした新しい応用が展開されていくことを期待したい。

引用文献

- 1) Rawson H. "Properties and Applications of Glass," p. 9, Elsevier, Amsterdam (1980)
- 2) Kingery W. D., Bowen H. K. and Uhlmann D. R. "Introduction to Ceramics," p. 320, John Wiley & Sons, New York (1976)
- 3) Matusita K. and Tashiro M., J. Non-Crystalline Solids, 11, 471 (1973)
- 4) Matusita K. and Tashiro M., Yogyo-Kyokai-shi, 81, 500 (1973)
- 5) Kokubo T. and Tashiro M.; J. Non-Crystalline Solids, 13, 328 (1973/74)
- 6) 杉本安隆, 小久保正, 第29回ガラス討論会講演要旨集, p. 7 (1988)
- 7) 和田正道, ニューセラミックス, 1 (No. 2) 81 (1988)
- 8) 小久保正, ニューセラミックス, 1 (No. 2) 57 (1988)
- 9) 横山弘毅, セラミックス, 24, 24 (1989)

メカニカルアロイングによるアモルファス 粉の形成過程

水谷宇一郎*

Uichiro Mizutani

1. はし が き

アモルファス合金の作製法といえば、液体急冷および真空蒸着やスパッタ法のような気体急冷がこれまでの常識であった。ところが、最近固相拡散を利用したアモルファス相の生成が注目を集めている。表題のメカニカルアロイング法はその代表であり、簡便でしかも容易に実験が可能のために研究人口が急速に増加している。メカニカルアロイング法 (mechanical alloying の頭文字を取って MA 法と呼ぶ) とは 2 種類以上の粉末を不活性ガス雰囲気内でボールミルすることにより固相反応をさせるプロセスを指す。このとき非平衡相の一つとしてアモルファス相が生成する場合があり、この方法でアモルファス合金の粉末を作り、固めることによりアモルファスのバルク材を作ることも可能となりつつある。液体急冷法では融体とそれを保持する容器との反応が避けられない場合がある。固相反応法ではこの欠点が回避されるのみならず急冷すら要しない。以下に述べる熱力学的考察からわかるように、結晶相が食われてアモルファス相がゆっくり生成するのである。このゆっくりとした反応は液体急冷や気相急冷では速すぎて実現できない舞台を提供するので、アモルファス相の形成過程に関する研究にとって重要である。

固相反応を利用したアモルファス合金作成のパイオニア的な研究は 1981 年ソ連の Yermakov et al.¹⁾ による報告とされている。彼等は Co-Y 金属間化合物をトルエン中で WC 粉体と一緒に遊星型粉砕機でボールミルすることにより、アモルファス合金粉末を得ている。ボール間にはさまれた粉は局部的に融解し、その後の急速凝

固によりアモルファス相が生成したのではないかと推察している。出発材料として金属間化合物を利用する場合、上述のメカニカルアロイング法と異なり異種原子間の相互拡散を必要としない。そこで MA 法と区別してメカニカルグラインディング法 (以下 mechanical grinding を略して MG 法と書く) と呼ぶことにする。アモルファス相の形成機構を考察する上で、MA 法と MG 法を区別して扱うことが極めて重要であることを後に指摘する。

MA 法によるアモルファス合金の作成が注目を集めるきっかけをつくった最も重要な研究は 1983 年アメリカで二つのグループによりほぼ同時に発表された。第一は Schwarz and Johnson²⁾ による Au-La 多層膜の低温熱処理によるアモルファス相の生成実験である。実はこの多層膜におけるアモルファス相の形成機構が MA 法の原理と同じであることが後に示される。第 2 は実際に MA 法の実験を成功させた Koch et al.³⁾ による Ni-Nb アモルファス合金粉末の作製である。MG 法に関しては Schwarz and Koch⁴⁾ が Yermakov らの主張を引用しこのような局所的な融解は起こり得ないと結論した。彼等はむしろボール・ミルにより導入される格子欠陥や点欠陥が重要であることを示唆している。

国内では昭和 62 年 (1987 年) の春の金属学会からメカニカルアロイングに関する研究が登場しているが、講演数は半年毎に確実に増え続けて、1989 年春の金属学会ではメカニカルアロイングのセッションが新しく登場している。また、粉体粉末冶金協会もこのテーマを春の学会で講演特集として取り上げた。このようにメカニカルアロイングによるアモルファス化の研究はアモルファス合金の分野で現在最も注目を集めているといつて過言ではない。そこで、本稿ではメカニカルアロイングによるアモルファス化の機構について液体急冷法や気相急冷法の

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

場合と比較しながら、考察をすることにした。

2. アモルファス形成能

最初にアモルファス形成に関する一般的な考え^{5,6)}を復習する。混合のエントルピー ΔH が負の系は構成元素 A と B が結合しようとするケミカルなドライビングフォースがあり化合物を作りたがる傾向を持つ。このグループの合金は原子寸法比 r_A/r_B により大きく二つのタイプの状態図に分かれる。この値が 1 に近い場合は全律固溶する系および結晶構造が濃度により次々に変わるが幅広い固溶相を持つ系である。冷却が進み固化寸前の状態になると、平均の原子間距離が小さくなり原子の充填率が增大してくる。このとき両元素の原子寸法がほぼ等しい場合には歪のエネルギーは蓄積しない。そのため、配合組成のまま安定な結晶構造を選び固化すると考えられる。これに対して、原子寸法比に大きな差があると、固化寸前に歪のエネルギーが急に増大することになる。そこで歪が緩和するように化学量論組成で特定な構造を組んで化合物を作るかそれが出来なければ二相に分離する。すなわち固溶範囲の狭い金属間化合物を挟んで、その両側に共晶反応が現われる。

液体急冷法でアモルファス相が出来やすいのはこのよ

うな共晶反応を含む系、言いかえれば、 ΔH が負で原子寸法比が 1 よりかなり小さい系である。 ΔH が負であれば、液体状態で A と B の両原子はよく混合する。急冷して過冷液体状態に入ると原子寸法に大きな差がある系では、歪のエネルギーが蓄積する。これに耐えられず異なった組成をもつ二相に分離しようとする。すなわち長距離の原子拡散を余儀なくされる。冷却造度が速いとこの相分離が十分に進行する前に液体の粘度が増加し液体の構造が凍結する。これが液体急冷法によるアモルファス相生成の基本的な考えである。

これに対して混合のエントルピー ΔH が正であるような系は構成原子 A と B がランダムにミキシングするより、分かれて存在するほうが安定である。状態図でみると、二液分離をする系および液体ではやむをえず固溶していても共晶組成が極端にどちらかの元素端に寄り液相線を切って温度が下がると A と B に分離してしまう系がこれに相当する。このような系で液体急冷法によりアモルファス相を作る試みは論外である。

3. Fe 基二元合金系の状態図

アモルファス相の生成機構を理解する上で、混合のエントルピー ΔH の値と原子寸法比が重要であることを指

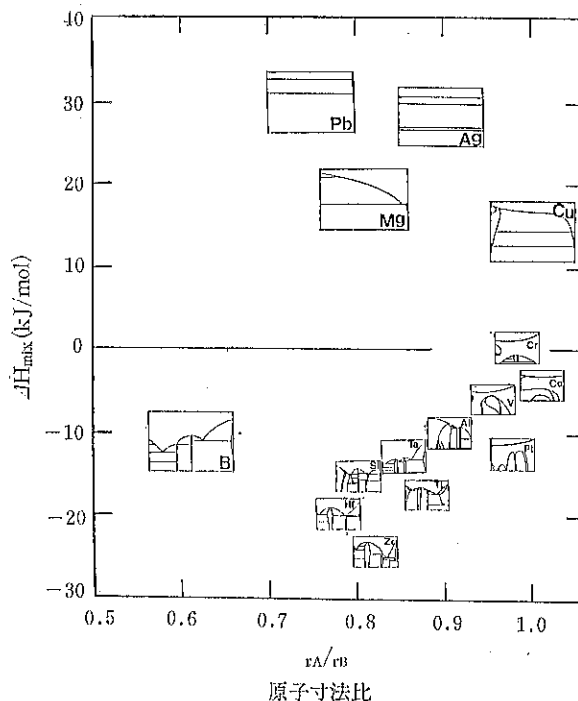


Fig. 1 Fe 基二元合金の状態図と混合のエントルピー ΔH および原子寸法比 r_A/r_B の関係。原子寸法比は小さい原子の原子半径が常に分子にくるように定義した (文献(5)より)。

摘した。これら二つのパラメータはまた状態図の特長を決める重要な因子である。Fig. 1 は代表的な Fe 基二元合金系の状態図を組成比が 1 対 1 の場合の混合のエンタルピー ΔH の値および原子寸法比をパラメータにして示す。ここで ΔH の値は Miedema らの計算値⁷⁾を用いた。 ΔH の値が 30 kJ/mol に達する Fe-Pb および Fe-Ag 系では原子寸法比によらず二分分離している。しかし、Fe-Mg および Fe-Cu では ΔH が正であるが、絶対値がやや小さいために高温では液体として均一混合する。しかし、固体になるとほとんど互いに固溶領域を持たない。

ΔH が負になる系の多くは原子寸法比が 0.8 から 1 の間に集中し狭い領域に状態図が重なる。原子寸法比がほとんど 1 に近い系として図に示したように Fe-Co がある。Fe 側からみると fcc の γ Fe の領域が大きく広がり、50 at. % 近傍には CsCl 型の規則相が広い固溶範囲を持って存在する。原子寸法比が 0.95 程度の Fe-V 系になると、ちゅう密構造の γ Fe の領域は狭くなり、 σ 相の領域は縦に長くなり化合物形成型の状態図に近づく傾向を示す。

Fe-Al 系では原子寸法比がさらに小さくなり 0.9 程度となる。このくらい原子寸法比が小さくなると、 γ -Fe ループ領域は極めて狭くなりしかもライン・コンパウンドが沢山現われる。さらに、原子寸法比が 0.9 以下に減少すると、Ta, Ti, Si Hf Zr 系に見られるように、金属間化合物をはさんで共晶反応が両側に広がるタイプの状態図が共通に現われる。Fe-B 系もこの代表である。このように状態図の特長は ΔH と原子寸法比の値でよく整理できることがわかる。

4. 液体急冷法と気相急冷法

液体急冷法によりアモルファス相が生成する系を Fe 基 2 元合金より拾ってみると、Fe-B, Fe-P, Fe-Dy, Fe-Gd, Fe-Hf, Fe-Nd, Fe-Tb, Fe-Ti, Fe-Y, Fe-Zr の合計 10 の系で報告されている⁵⁾。希土類元素がパートナーの系では ΔH の計算値が報告されていないが、混合のエンタルピー ΔH が負であることは容易にわかる。また、原子寸法比はいずれも 0.8 より小さい⁵⁾。これを反映していずれの合金系も金属間化合物を含む共晶系となる。上で述べたように、これらの系は液体急冷法によるアモルファス形成能が高いことになる。Fig. 2 はこれらの系におけるアモルファス相の形成範囲を原子寸法比をパラメータにして示す。生成領域の広さと原子寸法比の間には直接の相関がみられない。むしろ図中矢印で示した共晶組成付近においてアモルファス相が生成しやすいことがわかる。これが液体急冷法における特長であり、

次に述べる気相急冷法の結果と大きく異なる点である。

液体急冷法では液体から熱を奪い取る過程で準安定なアモルファス相を得ている。最終安定相を基準に考えれば、エネルギーを与えて物質を励起し、次にそのエネルギーを放出させて元へ戻る過程を利用している。Fig. 3 は過冷液体状態における自由エネルギー曲線を最終安定相のそれと比較して示す。最終安定相のそれより高い自由エネルギー状態でトラップされてアモルファス相が得られることになる。要はエネルギーを与える方法すなわちエナジャイズ (energize) の方法を工夫すれば、液

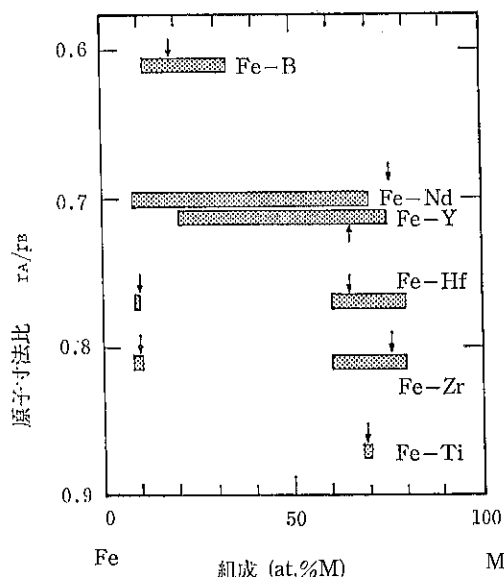


Fig. 2 Fe 基合金系における液体急冷法によるアモルファス相生成範囲。矢印は共晶組成位置を示す (文献(5)より)。

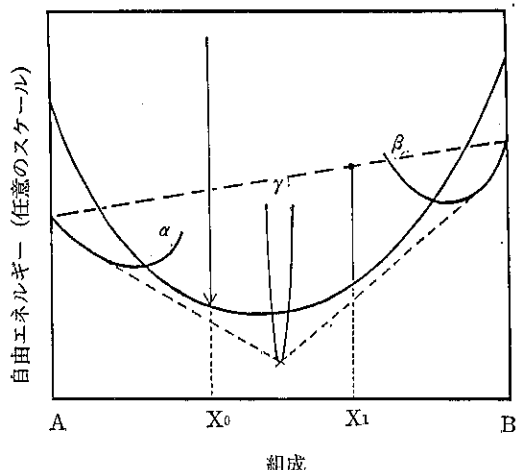


Fig. 3 ΔH が負の系の室温近傍における自由エネルギー曲線 (文献(5)より)。

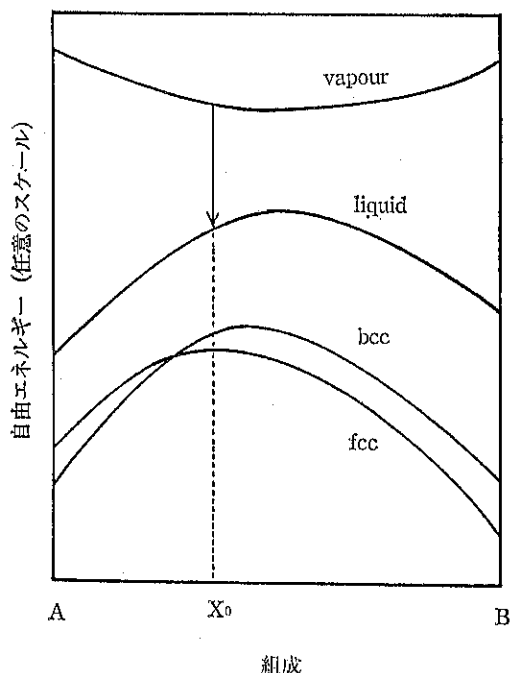


Fig. 4 ΔH が正の系の室温近傍における自由エネルギー曲線。平衡状態の固相および液相はお互いに固溶範囲をもたないこと、また固相では bcc と fcc の純金属に分離することを仮定した。混合気体では原子間相互作用を無視し、エントロピーの寄与のみを仮定した。気相急冷で組成 x_0 のアモルファス相が出来る過程を示す (文献(5)より)。

体急冷以外の方法でもアモルファスが作れることになる。液体急冷より強力な方法がスパッタ法や蒸着法として知られている気相急冷法である。

気相急冷法では、混合気体の状態までエナジャイズするから焼入れ効果は極めて有効となる。過冷液体に相当する状態の自由エネルギー曲線が上に凸すなわちその ΔH が正の系を考えてみる。Fig. 4 に示すように、混合気体に相当する自由エネルギー曲線はそれよりもさらに高い位置にあるから、気相からの冷却過程でアモルファス相が得られる可能性がある。気相急冷法では液体急冷法の場合に比べて、アモルファス領域が広がるのみならず、液体急冷法では原理的に作製が不可能な ΔH が正で系ですらアモルファス相が得られる可能性を秘めている。

気相急冷法によるアモルファス相の形成について隅山⁸⁻¹²⁾ および Chien¹³⁾ のグループにより系統的な研究が蓄積されている。Fig. 5 には彼等のデータを中心にスパッタ法および蒸着法で得られた Fe 基二元合金系のアモルファス相形成の最大組成範囲を示す。Fig. 2 と比べてアモルファス相の生成範囲は格段と広がり、液体

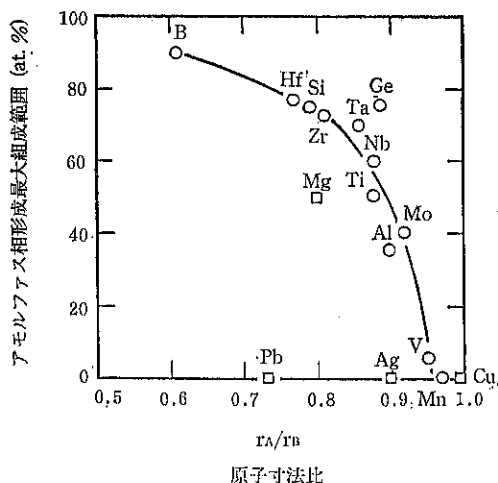


Fig. 5 気相急冷法による Fe 基 2 合金系のアモルファス相形成最大組成範囲の原子寸法比依存性。原子寸法比は小さい原子の原子半径が常に分子にくるように定義した。○印は $\Delta H < 0$, □印は $\Delta H > 0$ の系を示す。元素名は Fe とのパートナー元素を示す (文献(5)より)。

急冷法で見られた共晶組成近傍という制限が取り払われている。さらにアモルファス形成範囲が原子寸法比でよく整理出来ることは注目に値する。原子寸法比 0.95 の Fe-V 系では 5% 程度の組成範囲でアモルファス相が得られている⁸⁾ のに対し、その値が 0.98 の Fe-Cr 系ではもはやアモルファス相は得られない⁹⁾。Fig. 5 によれば、気相急冷法では原子寸法比が 0.95 以下であればアモルファス相が生成することを教えている。さらに ΔH が正である Fe-Mg 系ですら蒸着法により幅広い組成範囲でアモルファスが得られている¹⁴⁾。気相急冷法ではアモルファス相の形成能は ΔH の大きさにほとんどよらないのである。しかし、原子寸法に 5% 以上の差があればどんな系でもアモルファスが得られるかと言うとそうではない。隅山らの結果によると、原子寸法比が 0.9 の Fe-Ag 系では基板を 77K に保ちスパッタ膜を作成しても fcc 強制固溶体只得られるのみで、アモルファス相は得られていない¹⁰⁻¹¹⁾。

原子寸法比が小さければ小さいほどアモルファス形成範囲が広がる事実は注目に値する。寺倉¹⁵⁾ は分子動力学法を用いて、10 および 30K に設定した固体 Ar 基板上にそれとは原子半径の異なる原子を入射させて基板上に堆積させる計算機実験を行なっている。原子間には Lennard-Jones ポテンシャルを仮定し、堆積原子の原子寸法によりどのような構造が成長するかを調べた結果原子寸法比が 0.8 以下で特に堆積原子の大きさが基板原

子のそれに比べて小さい場合にアモルファス構造が得られると結論している。Fig. 5 の結果と照し合せると興味深い。

5. MA 法および MG 法の熱力学的な考察

本題のメカニカルアロイング法の説明に先立って、固相反応を利用したアモルファス相の生成一般について紹介する。これまでに多層膜の相互拡散法^{12,16,7)}を始めとして金属間化合物に水素を吸収させる方法¹⁸⁾、イオンミキシング法¹⁹⁾、圧延法²⁰⁾がメカニカルアロイング法^{1,3,21)}とならんで知られている。固相反応では原子間の化学的な結合力を利用して反応が進む (chemically 又は electronically driven solid state amorphization を略し CD-SSA と呼ぶことにする) 機構と機械的な力で反応が進む (mechanically driven solid state amorphization を略して MD-SSA と呼ぶ) 機構が考えられる。Schwarz and Johnson²⁾ は厚さ数 100Å の Au と La 層を交互に重ねた多層膜を作り、約 80°C という低温で熱処理した結果、アモルファス相が得られることを示した。Fig. 6 は Au-La 系の平衡状態図および室温近傍における競合する相の自由エネルギー曲線を示す。相互拡散を起こす前の多層膜は純金属が互に接触しただけの系であり、その自由エネルギーは固体の Au と La を結んだ直線上の平均組成における値により与えられる。ところが、この系では ΔH が大きな負の値をとるために、過冷液体の自由エネルギー曲線が図のように物理的な混合状態のそれより低い位置にくる。そのため Au と La が相互拡散すると、系はこの過冷液体状態すなわちアモルファス状態に落ち込むのである。従って、この系で固相反応によりアモルファス相が得られるのはまず第一に混合のエンタルピーが大きな負の値を持つこと、第二に相互拡散が結晶化温度よりも低い温度で十分に進行することである。実際、80°C という低温でも Au は La 中をかなり容易に拡散するので、アモルファス相が得られるのである。この系では CD-SSA が作用してアモルファス化を可能にしていることを [Schwarz and Johnson が初めて指摘した。この分野でパイオニア的な役割を果たしている理由をここにある。

Koch et al.³⁾ は Ni と Nb の粉末をスティールボールとともに約10時間ほど機械的にかくはんすることにより、アモルファス合金粉末を得ることに成功した。この実験では純金属の Ni と Nb が界面で反応しアモルファス相を形成したのである。Schwarz et al.²²⁾ は粉碎途中の粉を SEM で観察し2種類の純金属層が層状に折り畳まれ、その境界からアモルファス相が生成していることを

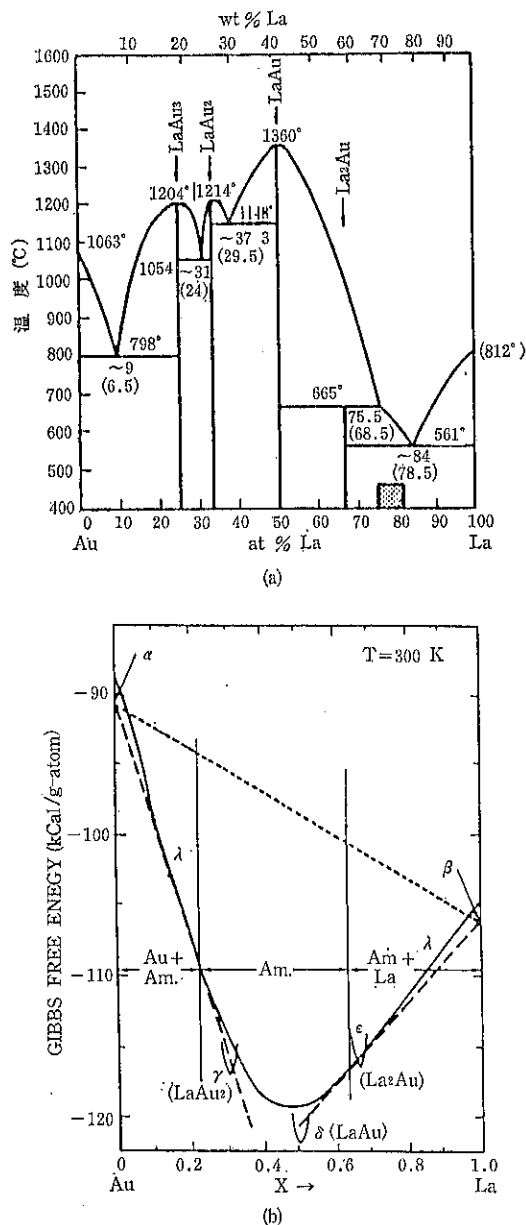


Fig. 6 (a) Au-La 系の状態図。ハッチした領域は液体急冷法でアモルファス相が得られる組成範囲である (文献(4)より)。 (b) 300K における Au-La 系アモルファス相および安定相の自由エネルギー曲線 (文献(2)より)。

示し、多層膜の熱処理でアモルファス相が得られるのと同じ機構でアモルファス相が得られると結論した。ここでは選んだ2種類の金属の混合のエンタルピー ΔH が負であることが重要であり、CD-SSA が反応進行の基本となる。

ところが、Fig. 3 に示した最も低い自由エネルギー

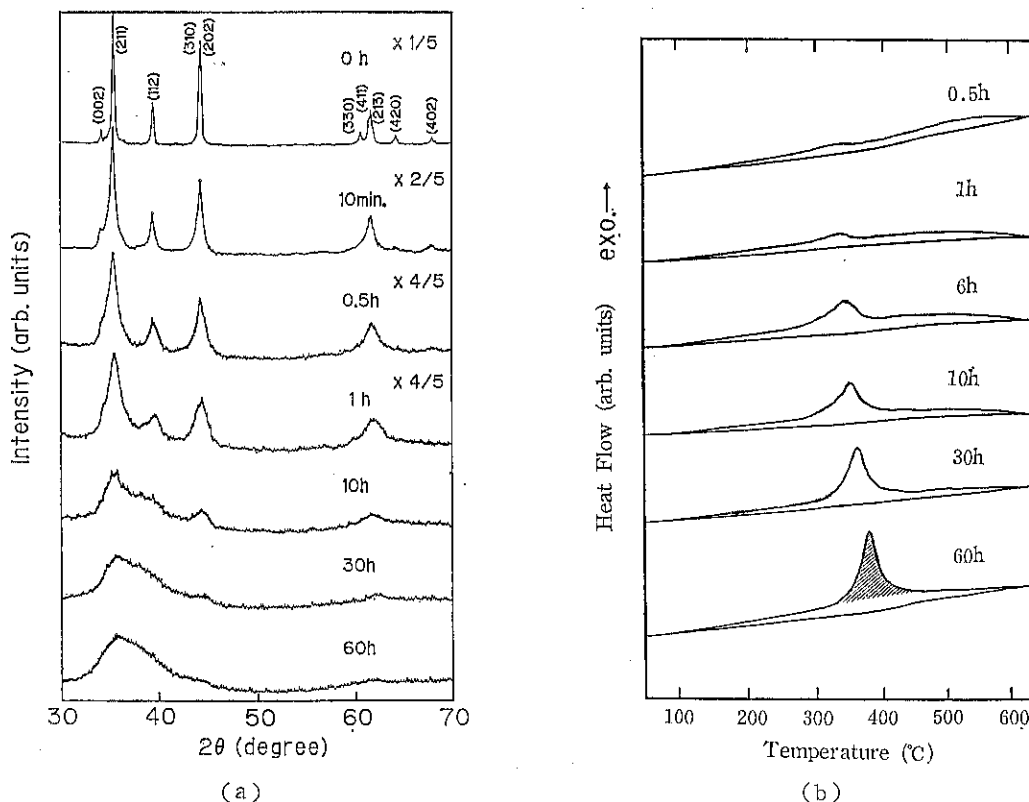


Fig. 7 (a) NiZr_2 金属間化合物を種々の時間 MG した時の X 線回折結果. MG 時間 0h, 10 min, 0.5h, 1h の場合強度をそれぞれ 1/5, 2/5, 4/5, 4/5 に縮尺して示した. (b) 対応する 試料について DSC 測定した 結果. 640°C まで測定後, 常温に戻しさらに 2nd run を測定した. 二つの run で囲まれた面積がボールミルにより蓄えられたエネルギーの放出に相当する. これを ΔH_i と定義した. また, MG 60 時間のデータに示した斜線面積を結晶化のエネルギー ΔH_x と定義した. (文献²³より).

を持つ金属間化合物をボールミルしてもアモルファス相が得られる. Yermakov et al. の研究がそうである. いわゆる MG 法ではもはや A-B 原子間の相互拡散が必要でない. しかも, 自由エネルギー曲線を上に上げるための励起機構が必要であり, ボールミルにより系はエナジャイズされる過程を含んでいなければならない. すなわち MD-SSA が基本であり蓄積する歪や欠陥のエネルギーが重要な役割をすると考えられる. 従って, ΔH の値が正の系でもアモルファス相を生成する可能性は十分に考えられるのである.

ボールミルによるアモルファス相の形成機構の研究において, MA 法よりも MG 法にその固有なおもしろさがあるとの認識に立って, 我々は代表的な金属間化合物を選んで, MG 法によるアモルファス合金の作製を試みてきた. その一つは ΔH が負で液体急冷法でアモルファス形成が容易な NiZr_2 金属間化合物であり, 他は ΔH

が負でありながらアモルファス形成能が極めて低い γ -真鍮すなわち Cu_2Zn_8 金属間化合物である. また, ΔH が正でアモルファス形成能が低い Cu-Ta 系も取り上げた. この系では金属間化合物が存在しないので, MG 法はあり得ない. 従って MA 法すなわち, 純金属の Cu と Ta の粉末を混合して実験を行なった. ΔH が正のために CD-SS A は存在しないから, MG 法と同様に扱えるのである. これら 3 つの系を用いてアモルファス形成機構を調べてきた²³⁻²⁴).

ボールミルした粉末試料を Al パンに封入して酸化を避けながら, 640°C までの温度範囲で放出される熱を示差熱量分析 (DSC) 法により精密に測定した. この熱は金属間化合物に蓄えられた歪, 欠陥の放出によるのみならず, アモルファス相が出来ていれば, その構造緩和や結晶化さらにそのあとの結晶成長に伴う熱放出を含むことになる. **Fig. 7** は NiZr_2 金属間化合物を種々の時

間ボールミルした時の X線回折による 構造変化と系に蓄えられたエネルギーが放出される様子を示す。歪のエネルギーの解放は低温から徐々に生ずるのに対して、アモルファス相が出来ている場合にはそれが壊れるとき高温でシャープな発熱ピークを呈することがわかる。

Fig. 8 には総発熱量 ΔH_t および結晶化に伴う発熱量 ΔH_x そしてピーク温度すなわち結晶化温度のボールミル時間に対する変化を示す。アモルファス相は MG 開始後ただちに生成し始め、その結晶化温度は徐々に高温側にシフトし、ついには液体急冷法で得られるデータとほぼ一致する温度にまで達することがわかる。アモルファス相が金属間化合物を食いながら徐々にその量を増やして行く場合、隣接している結晶核がアモルファス相の結晶化温度を下げる働きをしていると考えられる。アモルファス相が生成する過程で結晶化温度の変化を調べることは液体急冷法や気相急冷法はいうに及ばず ΔH が負の MA 法でも許されない。ここで取り上げた MG 法および ΔH が正の場合の MA 法においてアモルファス相が生成して行く際のみ観察されるユニークな現象といえる。一方、 ΔH_t はボールミルにより蓄えられた全

エネルギーを表わすと考えられ、歪のエネルギーとアモルファス相の形で蓄えられている。この NiZr_2 では MG の初期段階でアモルファス相が生成し成長していくことがわかる。しかも、 ΔH_t の値が 12 kJ/mol で飽和することは重要である。この値は 300 K における金属間化合物と過冷液体の自由エネルギーの差にほぼ等しい⁷⁾。この事実から、我々は NiZr_2 では MD-SSA の機

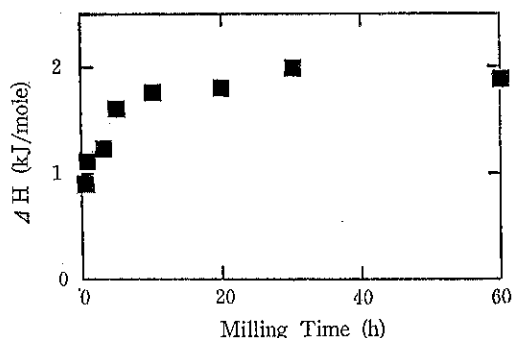


Fig. 9 MG した Cu_5Zn_8 金属間化合物の ΔH_t の振る舞い (文献⁸⁾より)。

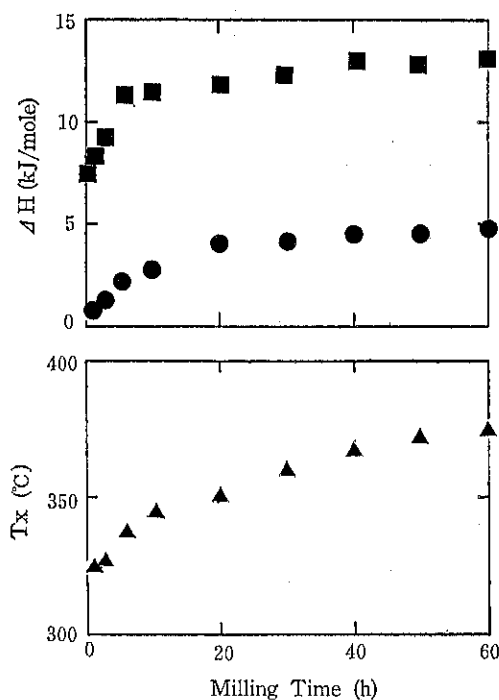


Fig. 8 MG した NiZr_2 金属間化合物の放出熱エネルギー、総発熱量 ΔH_t (■), 結晶化に伴う発熱量 ΔH_x (●) および結晶化温度 (▲). 全て **Fig. 7** (b) を解析して求めた (文献⁸⁾より)。

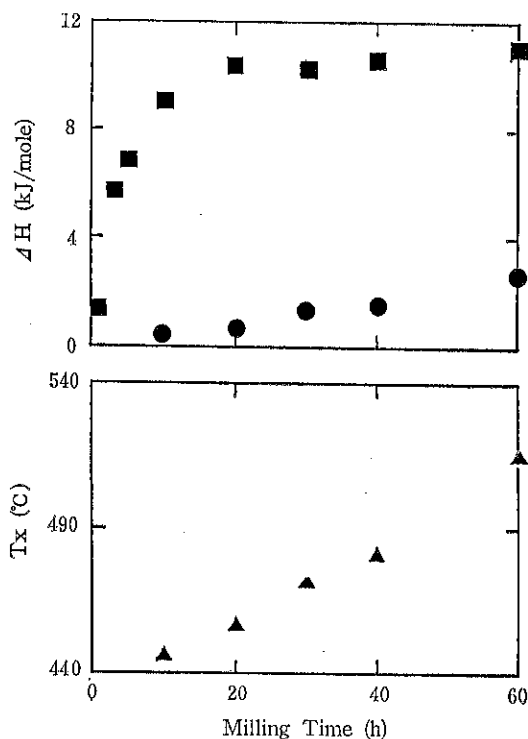


Fig. 10 MA した平均組成 $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ の放出熱エネルギー、総発熱量 ΔH_t (■), 結晶化に伴う発熱量 ΔH_x (●) および結晶化温度 (▲). (文献⁹⁾より)。

構でアモルファス相が生成すると結論した。

同様の解析が Cu_5Zn_9 金属間化合物および $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ 混合粉末についても行なわれた。 Cu_5Zn_9 では60時間MGを行なってもアモルファス相は生成しなかった。

Fig. 9 に示すように、 ΔH_f はせいぜい 2 kJ/mol で飽和することがわかる。この系では金属間化合物と過冷液体の自由エネルギー差は 9 kJ/mol と報告されている²⁵⁾。 ΔH_f がこの値よりはるかに低い値で飽和してしまう事実はこの系でアモルファス相が出来ないことを熱力学的に証明していることになる。 Cu-Ta 系では70時間ほどボールミルすることによりアモルファス相と Cu および Ta の混在する粉末が得られることを中性子回折による構造因子の測定で裏付けた²⁴⁾。 ΔH が正の系でもMA法でアモルファス相が得られるのである。**Fig. 10** にはDSCにより得られた結果を示す。 $\Delta H < 0$ の NiZr_2 と比較して、固相反応は遅いもののアモルファス化がゆっくりと確実に進行して行くことがわかる。この場合には固体の Cu の Ta を自由エネルギーの基準にとり、300K 近傍でのアモルファス相の自由エネルギー値が計算され 11 kJ/mol と評価されている²⁶⁾。 ΔH_f がこの値に飽和して行く事実はアモルファス相の生成が進行していることを熱力学的に証明していると我々は考えてい

る。この結果から、 ΔH の符号はアモルファス相の形成に本質的な役割をしていないと結論出来る。事実、同時蒸着法で作製した Cu-Ta 薄膜は10-55 at. % Cu 組成範囲でアモルファス単相となる²⁷⁾。

6. メカニカルアロイング法における不純物の混入問題

メカニカルアロイングによる固相反応の研究で気をつけなければならない点是不純物の混入効果である。我々は遊星型ボールミル (Fritsch P-5) を強度9 (公転速度710 rpm) および6 (500 rpm) で使用して不純物が固相反応に及ぼす影響を詳しく調べた²⁸⁾。 **Fig. 11** は平均組成 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ に対するX線回折の結果をMA時間とともに示す。15時間でアモルファス単相となるが、そのままMAを継続すると30時間後には結晶化はし始める。 Ni-Zr 系で組成が30, 50, 70 at. % Ni の試料についてX線回折で同定した生成物をボールミル時間に対して**Fig. 12** に示す。図からわかるように、どのような条件でMAするかにより生成物が異なるのである。特に、オーバーミリングによる結晶化はMAの途中でX線用に試料の一部を取り出すことにより顕著に進行する。これらの事実は試料の酸化とボール及び容器から混入する

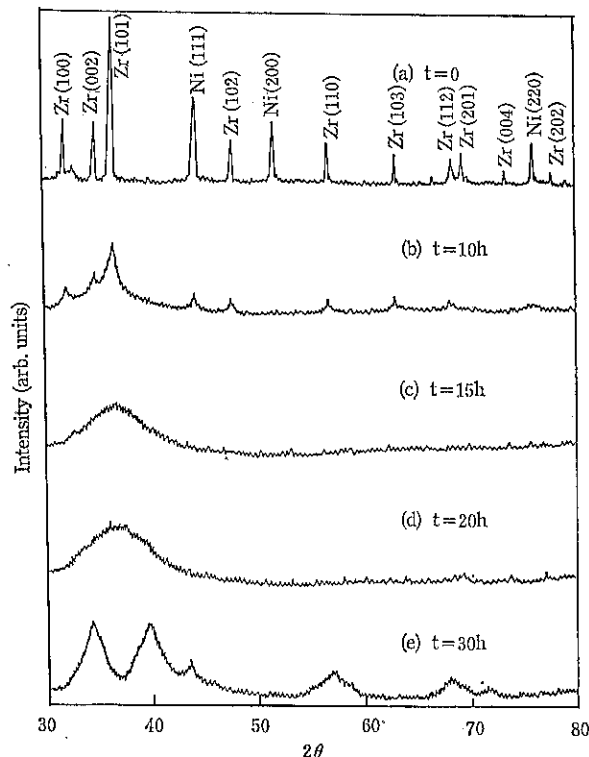


Fig. 11 種々の時間 MA した平均組成 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ のX線回折結果 (文献²⁸⁾より)。

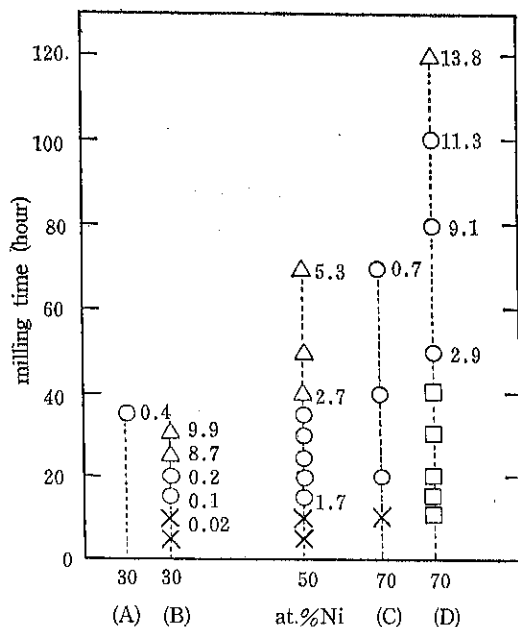


Fig. 12 組成が30, 50, 70 at.%Ni の Ni-Zr 試料についてX線回折で同定した生成物をボールミル時間に対して示す。Xは未反応の Ni あるいは Zr が残存する状態、Oはアモルファス単相、Δは結晶相がアモルファス相内に析出した状態、□は Ni_3Zr 化合物が生成した状態を示す。モード(A)は途中で一度も容器を開かないで35時間 MA したことを示す。モード(B)を含む他の全ては5時間ごとに Ar 雰囲気中で容器を開きX線回折用の試料を取り出している。モード(C)はボールミル強度6、モード(D)を含む他の全ては強度9で MA を行なった。また EPMA で分析した Fe 量が数字で示してある(文献[2]より)。

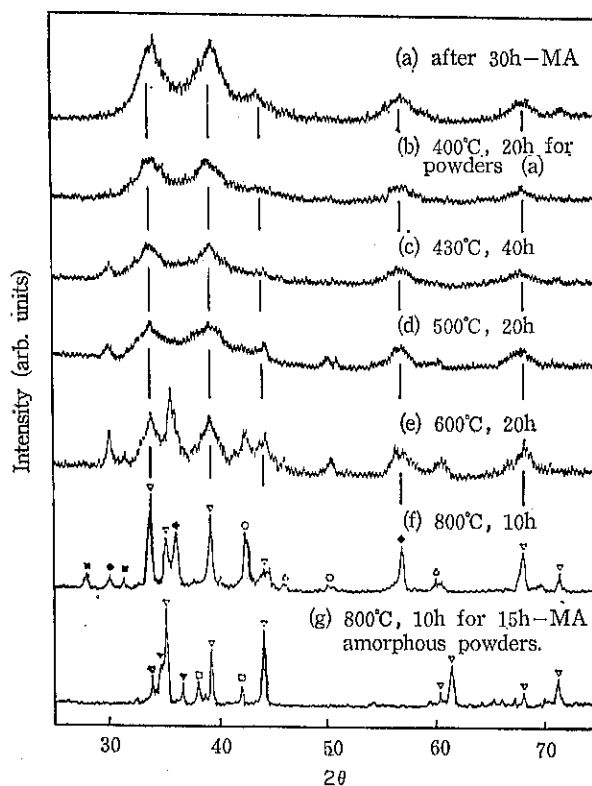


Fig. 13 30時間 MA して結晶化しはじめた $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ に種々の温度で熱処理を施した時のX線回折結果。(g) はアモルファス単相の試料を熱処理した結果である。(g) では状態図通り NiZr_2 (▽) と $\alpha\text{-Zr}$ (□) が生成する。しかし、(f) では $\alpha\text{-Zr}$ が全て ZrO_2 (◆), 立方晶 ZrO_2 (■) および単斜晶 ZrO_2 (●) になっている(文献[2]より)。

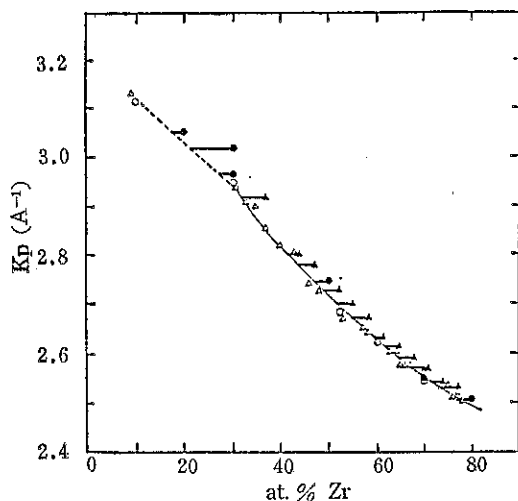


Fig. 14 Ni-Zr アモルファス合金の X 線回折第一ピークに相当する波数 K_p の Zr 濃度依存性. 液体急冷アモルファス合金 (Buschow (Δ) および Mizutani and Lee ($\circ$)) と MA アモルファス合金 (Weeber and Bakker ($\blacktriangle$) および Mizutani and Lee ($\bullet$)) である. MA 法で作製したアモルファス合金のデータはボールや容器から混入する Fe などのために全てのデータが右にシフトしている. そのずれが横棒で示してある (文献⁽²⁾より).

Fe などの不純物が一度生成したアモルファス相の結晶化に導いていることを示唆している.

Fig. 13 は 30 時間 MA して結晶化しはじめた $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ に熱処理を施し, X 線回折で構造の変化を調べた結果を示す. (g) はアモルファス単相の試料を同様に熱処理して得た結果である. (f) と (g) では現われる結晶相に違いがある. 後者では状態図どおり NiZr_2 と $\alpha\text{-Zr}$ が生成しているのに対して, 前者では $\alpha\text{-Zr}$ が全て ZrO_2 , 立方晶 ZrO_2 , 単斜晶 ZrO_2 になっている. これより MA した試料では明らかに酸素が混入していたことがわかる.

Fig. 14 はアモルファス相の第一ピークに相当する波数 K_p の Zr 濃度依存性である. 液体急冷法で作製したアモルファスリボン^(28,29) と MA 法で作製したアモルファス合金粉末^(28,30) について測定したデータが比較してある. MA 法の試料の Zr 濃度は配合組成である. MA 法で作成した試料にはステンレスのボールや容器から Fe, Cr, Ni が混入するために全てデータが右にシフトしている. 液体急冷のデータが乗るマスター曲線からの Zr 組成のずれが横棒で示してある. Fig. 15 は Fig. 14 における Zr の組成差を Δx とし, それを EPMA で分析した Fe+Cr の濃度に対してプロットした結果を示す.

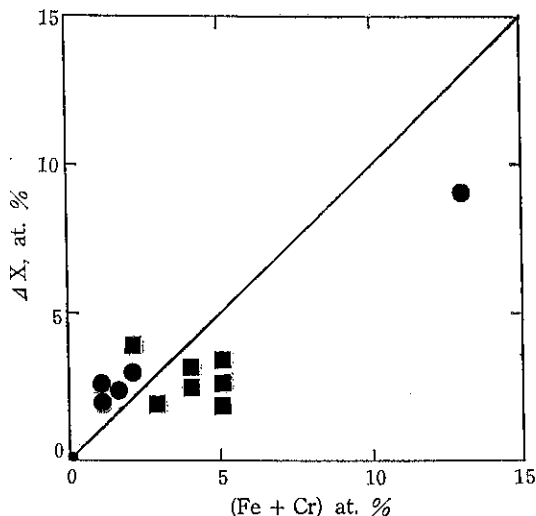


Fig. 15 Fig. 13 における Zr の組成差を Δx とし, それを EPMA で分析して得た Fe+Cr の濃度に対してプロットした結果を示す. データはほぼ 45° の直線上によく乗る. $\bullet$ と $\blacksquare$ はそれぞれ Mizutani and Lee および Weeber and Bakker のデータである (文献⁽²⁾より)

両者がほぼ 45° の直線に乗ることがわかる.

これらの実験事実をまとめることにより, $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 合金では Ar 雰囲気中で容器を開いた際に混入する酸素がアモルファス相の結晶化に導いたと解釈した. これに対して, $\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30}$ 合金ではアモルファス相生成後約 50 時間経過してはじめて結晶化する. この間にステンレス・ボールの Fe, Cr, Ni が試料にたたきこまれ合金化する. そのため Zr 濃度が実質 20at. % 以下となりアモルファス形成能が低下して結晶化すると解釈した. このように MA で生成したアモルファス相がオーバー・ミリングにより結晶化するのは酸素や容器およびボールからの不純物の影響であることがわかった. メカニカルアロイング法でアモルファス相の生成過程を論ずる場合, 不純物の混入には十分の配慮を払わねばならないことがわかる. 因みに上に論じた Cu-Ta 系のデータは Cu-Be の容器とボールを用いて得られた. この場合, Cu の濃度が 5 % ほど増加することが確かめられている.

8. ま と め

メカニカルアロイング法によるアモルファス相の生成機構を液体急冷法および気相急冷法の場合と比較しながら状態図をガイドに調べた. 原子寸法比が 1 より小さいほど, また ΔH が負であるほどアモルファス相が得られやすいことはいずれの手段でも共通である. 状態図でい

えば、これらの条件を満たす系は固溶範囲の狭い金属間化合物が存在しその両側に共晶反応を持つような場合である。液体急冷法は他の3つの方法に比べて、アモルファス相が生成する範囲がかなり制限される。それに対して気相急冷法およびメカニカルアロイング法ではアモルファス形成範囲が大きく広がり、 ΔH が正の系ですらアモルファス相が得られることを指摘した。

参 考 文 献

- 1) A. Ye. Yermakov, Ye. Ye. Yurichikov and V. A. Barinov, *Phys. Met. Metall.* **52** No. 6 50 (1981)
- 2) R. B. Schwarz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Letters* **51** 415 (1983)
- 3) C. C. Koch, O. B. Carvin, G. G. McKamey and J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Letters* **43** 1017 (1983)
- 4) R. B. Schwarz and C. C. Koch, *Appl. Phys. Letters* **49** 146 (1986)
- 5) 水谷宇一郎, 星野善樹, 山田裕編「アモルファス合金作成の手引き — 液体急冷法」(アグネ技術センター) (1986年)
- 6) 水谷宇一郎, *金属* (1989) **59**, No. 3. p. 29; 同, *バウンダリー* **2**, p. 2 (1989)
- 7) R. Boom, F. R. De Boer, A. K. Niessen and A. R. Miedema, *Physica* **115B** 285 (1983)
- 8) N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura, *Trans. JIM* **27** (11) 823 (1986)
- 9) K. Sumiyama, N. Ohshima and Y. Nakamura, *Trans. JIM* **28** (9) 699 (1987)
- 10) N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura, *J. Phys.* **F18** 1049 (1988)
- 11) K. Sumiyama, Y. Kawawake and Y. Nakamura, *Trans. JIM* **29** (3) 191 (1988)
- 12) 隅山兼治, 中村陽二, *鉄と鋼* **73** (16) 18 (1987)
- 13) S. H. Liou and C. L. Chien, *Phys. Rev.* **B35** 2443 (1987)
- 14) A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev.* **B25** 3311 (1982)
- 15) K. Hara, M. Ikeda, O. Ohtsuki, K. Terakura, M. Mikami, Y. Tago and T. Oguchi, *Tech. Rep. of ISSP, Ser. A No.* 2038, 1 (1988)
- 16) K. Samwer, A. Regenbrecht and H. Schroeder, *Proc. of 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Würzburg, West Germany)* (1984) vol. 2, p. 1577
- 17) R. B. Schwarz and W. L. Johnson, *J. Less-Common Metals* **140** 1 (1988)
- 18) K. Aoki, M. Nagano, A. Yanagitani and T. Masumoto, *J. Appl. Phys.* **62** 3314 (1987)
- 19) B. X. Liu, *Phys. Stat. Sol. (a)* **94** 11 (1986)
- 20) L. Schultz, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **157** 257 (1988)
- 21) メカニカルアロイング特集 日本金属学会会報 No. 10 (1988)
- 22) R. B. Schwarz, R. R. Petrich and C. K. Saw, *J. Non-Cryst. Solids* **76** 281 (1985)
- 23) C. H. Lee, M. Mori and U. Mizutani, *Proc. of 7th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals (Kyoto, Japan 1989)*
- 24) T. Fukunaga, K. Nakamura, K. Suzuki and U. Mizutani, *Proc. of 7th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals (Kyoto, Japan 1989)*
- 25) S. Martelli, G. Mazzone, S. Scaglione and M. Vittori, *J. Less-Common Met.* **145** 261 (1988)
- 26) A. R. Miedema and A. K. Niessen, *Suppl. to Trans. JIM* **29** 209 (1988)
- 27) M. Nastasi, F. W. Saris, L. S. Hung and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.* **58** 3052 (1985)
- 28) U. Mizutani and C. H. Lee, *J. Mat. Sci.* (in press)
- 29) K. H. J. Buschow, *J. Phys.* **F14** 593 (1984)
- 30) A. W. Weeber and H. Bakker, *J. Phys.* **F18** 1359 (1988)

流動層による複合粒子の製造

堀尾 正毅* 塚田まゆみ*

Masayuki Horio Mayumi Tsukada

1. はじめに

粉体製品の機能が、粒度およびその分布、形状、表面性状、内部構造、強度、組成や均質性などの関数として発現することは周知の通りである。このうちとくに、個々の粒子の内部構造を複合的にしたいいわゆる粒子複合化の流れが、粉体の可能性を限りなく広げつつある。粒子を複合化することによって生じる利点には、①分散性・ハンドリング性の向上、②成型体の微構造制御、③粉体の関与する速度過程の制御や多段化、および、④粉体へのその他の特殊な機能の付与の4点が主として挙げられよう。これらの特色を二三の例とともに Table 1 に示す。

複合粒子の作成においては、粒子の表面にコーティング等の処理をまんべんなくほどこすことが望まれる。そ

のためには粉体層を機械的に攪拌するか粉体を流体中に懸垂する事により、個々の粒子を回転させる必要がある。その後者に属する流動層法は、Table 2 に示すような特徴を有している。流動層法は各種のプロセスに対応することができ、小規模生産から大規模生産まで、また加圧・減圧あるいは連続式・回分式を問わず広範な可能性を有している。

しかし、流動層の応用はまだ必ずしも一般的ではない。その背景には、次のような理由が考えられる：①粒子複合化の技術が端緒についたばかりで、流動層プロセスの開発にまで到っていない。②実験室規模の装置で充足できる市場規模であり、連続化や歩留りの向上はまだ重要でない。③流動化状態についての経験や知識を持たないため流動層の応用にふみきれない。④流動層装置材料上の制約がある。⑤粒子の粉化が著しい。⑥粒子径が

Table 1 複合粒子の利点

工学的分類	効 用	粒子設計	用 途
① 速度制御 多段化	放出制御 選択的多段溶解 液中溶解促進	コーティング 多相コーティング	肥料、芳香剤 医薬品
② 分散性向上	気中分散 液中分散 液中溶解 ハンドリング性 混合物の均質化	顆粒化 表面処理 (表面官能基の導入) 顆粒化 均一サンプリング	食品 {セラミックス原料 トナー、顔料 粉体のまま使用
③ 成型体の 微構造制御	粉末混合物均質化	均質な焼結(成型)体	{セラミックス原料 合金、プラスチック基複合材料
④ 特殊な機能 の付与	特殊機能 低コスト化	表面被覆	示温材料、食品、顔料、研磨材

* 東京農工大学工学部物質生物工学科
(〒184 小金井市2-24-16)
Tel. (0423) 81-4221

Table 2 粒子製造に関連する流動層の特徴

層内現象の特徴	技術上の特徴, 機能
・層内温度が均一 ・層内粒子が液体的挙動を示し完全混合に近い ・加圧, 減圧状態でも流動化できる ・粒子が高濃度で滞留時間が長い ・粒子攪拌が通常, ガスによって行われる ・ガス流速により流動化のモードが変化し, 粒子にかかるせん断力が広範囲に変化する ・装置スケールの範囲が広い ・多成分系粒子も流動化できる ・付着性の高いサブミクロン粒子でも凝集体の状態では流動化が可能である ・ガスではなく, 振動による流動化も可能である ・噴流層のモードがある	・反応等の選択性, 製品の均質性に優れる ・粒子が球状成長しやすい ・連続, 回分処理がともに可能 ・粒子の連続供給, 排出が可能である ・必要に応じて, 粒子攪拌羽根を内挿できる ・原料ガス, 液, スラリー粒子の吹き込み, 投入位置の選択範囲が広い ・加圧, 減圧用の密閉系が構成できる ・大粒子の製造, 処理が容易 ・装置がコンパクト化できる ・攪拌等メカニカルな部分を少なくできる ・ガス流速の選択で, 固気接触の形態や製品粒子径を制御できる ・内挿物, ガス吹き込みノズルの配置により層内粒子循環のパターンを制御できる ・大量生産から, 多品種少量生産まで可能 ・反応活性の高い粒子や付着性の強い粒子を不活性粒子で希釈して処理できる ・サブミクロン粒子の製造, 処理の可能性がある ・流動化のためだけに流すガス量を削減できる

小さすぎ, 粒子の凝集や器壁への付着が起きたり流動化に支障が生じる。⑦流動化用のガスと動力が不経済である。

これらのうち, 初歩的な理由ではあるが①, ②, ③が該当する場合は少なくないと考えられる。ただし, 実際に流動層を採用しようとする, ④, ⑤, ⑥のような問題の解決を迫られる可能性は大きい。また, ⑦のように, 気流による懸垂には本質的に向かない場合もある。

学問的な面ではどうであろうか。これまでの流動層工学の研究の中で, どちらかといえば粒子製造の分野は少数派であった。その理由には, 工業的需要の程度によるところもあるであろう。しかし, より本質的なこととして指摘できるのは, 付着性粉体の流動化特性など粒子製造に関する諸現象が, 複雑な流動層内諸現象の中でもより複雑な現象であるため, 研究の主力が流体力学的な諸因子の解明にとりあえず注がれてきたことである。

新素材用粉体や機能性粉体へのニーズが高まっている今日, 上述の状況は大きく変化しようとしている。CVD

(化学的気相析出)プロセスの出現やプラズマやマイクロ波による加熱・励起方式の出現もまた, 従来応用されたことのない反応系や加熱方式を粉体製造プロセスに結合した全く新しいシステムの可能性を高めている。これらの動向に対応して, 近年新しい流動層法の試みが行われるようになったことは当然の推移である。

流動層の基礎研究においても, 流動化のフローレージム論, 流動層内の流れの構造の解明, 流動化に着目した粉体の分類, 反応モデル, 相似則など, 各分野での理論的な体系化は目覚ましく, いまやより高度な課題に理論的にも取り組み得る態勢が整ってきている¹⁾。この小論では, 粒子製造プロセスの中での流動層技術の可能性を全般的に考察し, これからの課題について述べる。

2. 新しい粒子製造プロセスの出現

広い意味での流動層による粒子製造の歴史は, 古く硫化鉄のばい焼に始まる。酸化鉄の還元, 活性炭賦活・再生, 触媒再生など, その後登場した各種の固気反応は粒子製造プロセスであるとも言える。しかし, 流動層によ

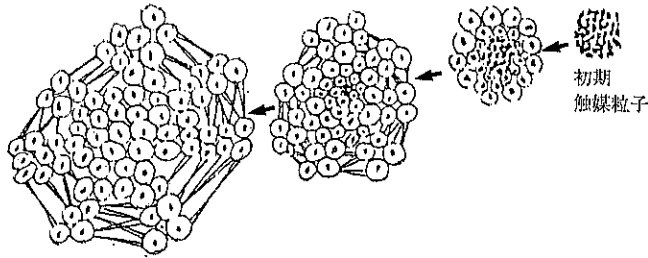


Fig. 1 ポリプロピレンの気相重合における粒子成長過程²⁾

る粒子製造プロセスの代表は何といても流動層造粒法である。第二次大戦後、流動層法は肥料や医薬品や食品などの造粒に広く応用されるようになった。これらの流動層造粒では、原料液を層表面または層下部から層粒子に向けて噴霧し、粒子表面上の液相を乾燥させて粒子を層状に成長させたり、原料液またはバインダー液の付着力を利用して、原料粒子どうしを凝集成長させるものである。1950年代に開発されたフルードコーカーでは、重質油を噴霧して粒子表面上で熱分解し軽質成分と石油コークス粒子を得る。これは水溶液系ではないが、流動層造粒の代表例の一つと言えよう。

1960年代には、気相法によるポリエチレン・ポリプロピレン等の流動層重合法がユニオンカーバイド社や BASF 社によって開発された。Fig. 1 に示すように、気相重合法ではチーグラナック触媒の極めて微細な一次粒子が、触媒粒子（1 次粒子の集合体）の原型を保持しつつ、生成したポリマー粒子内に無限に分散していく^{2,3)}。このような方法による粒子の製造法はそれ以前には全くない新しいものである。

1970年代にはエネルギー危機の下で、太陽電池用シリコンの大量生産を目的として、米国ジェット推進研究所とユニオンカーバイド社により、流動層による多結晶シリコンの気相析出プロセスの開発が進められた。我国の NEDO-信越化学プロセスもその流れをくんでいる。

以上はいずれも比較的単純な粒子の大量生産を目的とするやや古典的な流動層プロセスであった。1980年代になると、それらとは明らかに異なった各種の粒子製造プロセスの開発に目が向けられるようになった。これらは、粒子の複合化を目的とする新しい造粒法の可能性を提示するものであり、90年代の流動層技術の中心的研究開発課題の一つとなることは間違いないと考えられる。新しい粒子製造プロセスの特徴は、①従来型の流動層の操作範囲を大幅に超え、サブミクロン粒子、低圧、高温、高ガス流速、高速反応などの領域にふみ出していること、②外部から電界・磁界の付加などを行い特殊な場の利用を可能にしていること、さらに、③新しい機能材

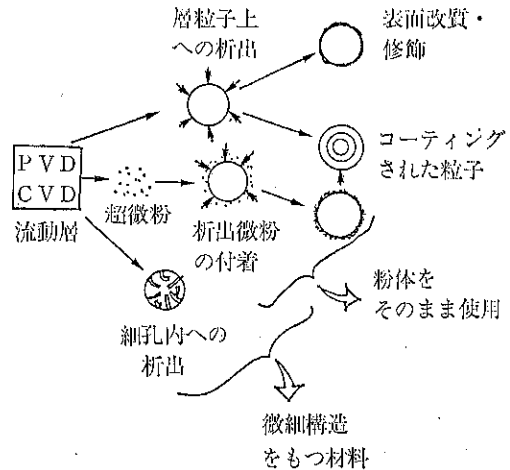


Fig. 2 気相析出法による粒子の複合化

料の製造等を目的としていることである。

流動層造粒によって作成する粒子の複合化は、既に医薬品の分野では常識となっている。その分野で培われた技術は他の各種機能材料の製造に応用が可能であろう。

流動層シリコン製造プロセスに始まる流動層 CVD 法も、粒子内部構造が均質な粒子の量産だけでなく、Fig. 2 に示すように複合粒子の製造に大きな寄与をするはずである。すでに、粒子の複合化による無害化、高強度化、焼結体への導電性付与や高硬度化等を期待して、核燃料上への $\text{SiC}^{4)}$ 、 SiO_2 、Cu、Mo 他への $\text{Nb}_3\text{Sn}^{5)}$ 、 ZrO_2 へのグラファイト⁶⁾、 Si_3N_4 上への $\text{SiC}^{7)}$ 、グラファイト上への $\text{W}^{8)}$ 、 Si_3N_4 上への $\text{TiN}^{9)}$ 、 MgO 上への $\text{SiO}_2^{10)}$ 、Si や SiO_2 上へのダイヤモンドの析出^{11,12)}等が研究されている。

高温操作という点については、従来の流動層操作温度の上限は、石炭ガス化炉の 1100°C 程度であった。最近、炭素還元法による $\text{Si}_3\text{N}_4^{13,14)}$ や $\text{SiAlON}^{15)}$ などのセラミックス原料粉末の製造を目的として、 1500°C 以上の流動層が検討されている。

セラミックス合成反応のうちでも迅速な発熱反応の場合には、固定層や気泡流動層では粒子どうしの焼結を免

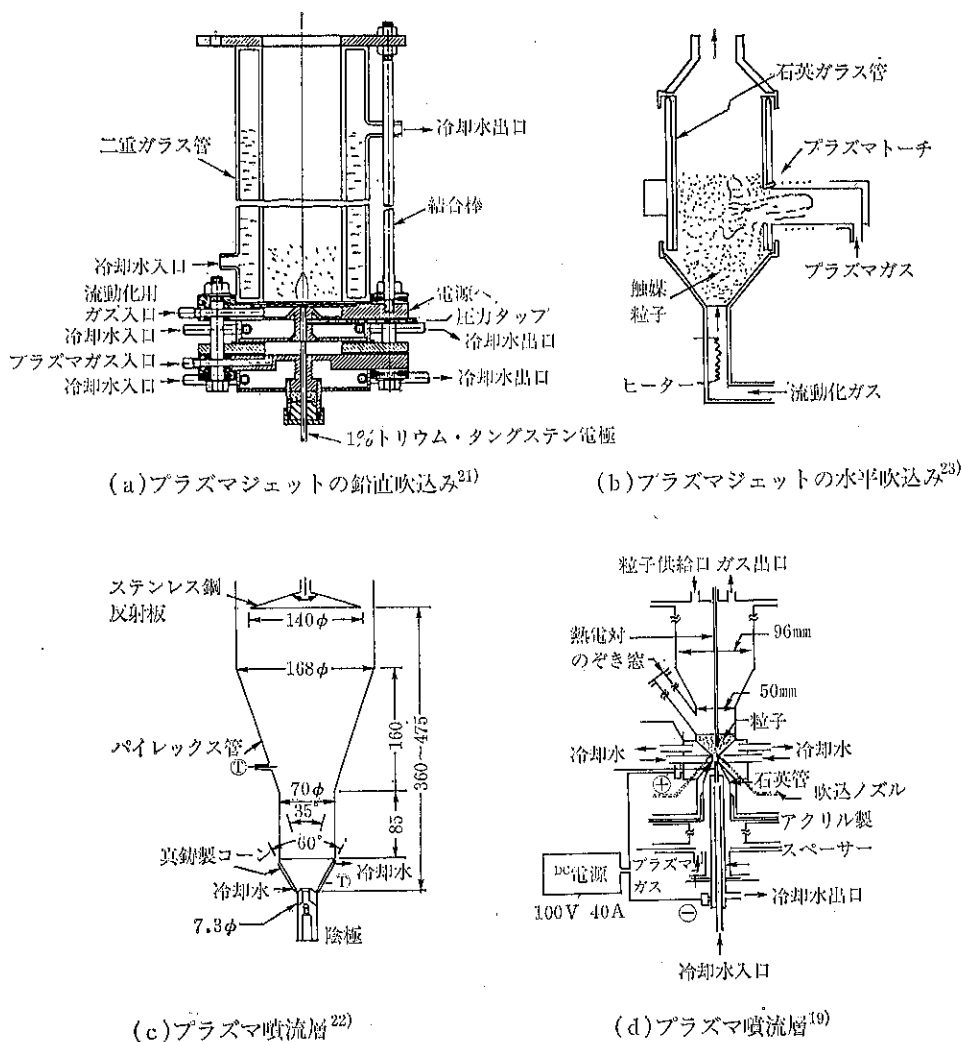


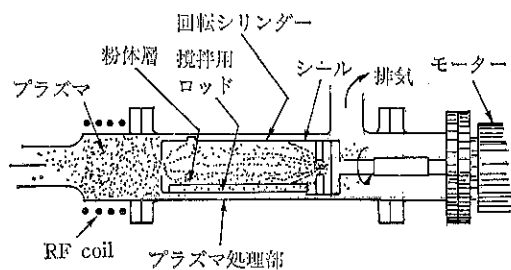
Fig. 3 各種プラズマ噴流/流動層の例

れられないため、むしろ気流層操作に適しているものがある。堀田ら¹⁶⁻¹⁸⁾は、気流層反応装置で1350~1700°Cで「浮上窒化反応」を行い、金属アルミニウムや金属シリコンを直接窒化している。

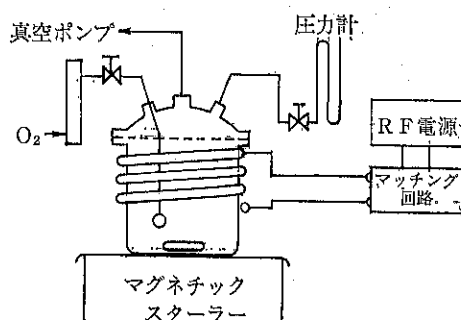
熱プラズマジェットを流動層に直接吹き込むと、層内のごく一部だけをきわめて高温にすることができる。著者らは、熱プラズマ噴流層 (Fig. 3 (d)) の中の高温ジェット部での粒子溶融と粒子濃厚層での急冷効果を利用して、金属粉を造粒したり、高温ジェット部で粒子上に気相析出を行うなど、本方式の可能性を検討中である^{19,20)}。

熱プラズマを流動層に吹き込む試みは既に1963年Goldberger-Oxley²¹⁾によって報告され、最近ではJurewicsら²²⁾、Cavadias-Amourox²³⁾の報告がある。しかし、粒子製造という観点からの熱プラズマ流動層の研究はまだ端緒についたところである。プラズマ噴流層、流動層の装置構造例を Fig. 3 (a)~(d)に示す。

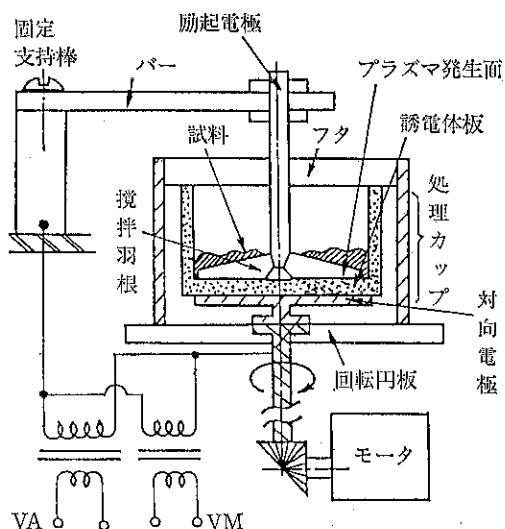
高周波プラズマによる各種材料の表面処理は幅広く行われているが、粉体の表面改質への応用例には、カーボンブラックの表面酸化処理²⁴⁾や有機顔料や高分子の表面極性化等の処理、低密度ポリエチレンのフッ化処理、セルロースのアリルアミン処理が挙げられる²⁵⁾。濃厚粉体



(a) 高分子吸着剤製造用水平回転円筒型装置²⁶⁾



(b) 顔料のプラズマ酸化処理用装置²⁷⁾



(c) 各種粉体の表面処理のためのコロナ放電装置²⁸⁾

Fig. 4 プラズマによる粉体表面処理装置

層にプラズマを適用する装置としては Fig. 4 に示すような各種形式がある。これら回転型や撹拌型を流動層型におきかえることは困難ではないであろう。流動層の例としては Anand ら²⁹⁾による粒子表面のフッ化処理の研究報告がある (Fig. 5)。最近では、振動流動層に高周

波またはマイクロ波を印加し、プラズマを発生させて粒子表面上へのダイヤモンド気相析出する方法の考案¹¹⁾や、噴流層にマイクロ波を印加しダイヤモンドを粒子表面にコーティングする研究¹²⁾があり、プラズマ印加による気相析出や粒子の複合化を志向する研究例は増加しつ

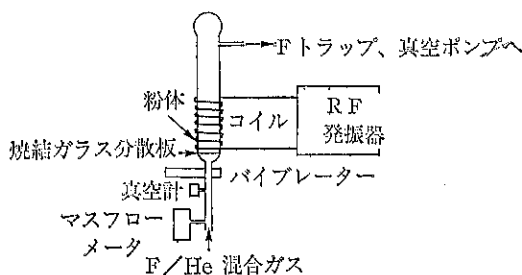


Fig. 5 RF プラズマ流動層による低密度ポリエチレン粒子のフッ化処理²⁹⁾

つある。

3. 流動層粒子製造工学の動向と研究課題

上述のように流動層による粒子製造プロセスは急速に展開しつつあり、その工学的体系化はほとんど手つかずである。しかし、各種粒子製造プロセスに共通して言えることは、粒子の表面が「活性」であり、粒子間付着力および粒子と装置壁面間の付着力が無視できない状態におかれていることである。粒子の表面の「活性」は、通常の流動層造粒においてはバインダー液滴の付着と広がりによる表面の濡れや、温度上昇に伴う粒子表面の軟化溶解である。CVD においては粒子表面に析出した物質がもつ高い表面エネルギーのため、粒子どうしの付着や、壁面や粒子停滞部への析出による粒子凝集の形成がありうる。小島³⁰⁻³²⁾はシラン熱分解によるシリコン析出の場合について、それらの問題点を考察している。セラミックスなどの高温反応においても、固溶体層や液相被膜の形成等があり、活性の高い表面を提供している。このほか、サブミクロン粒子の多くは付着性が高く、二次粒子や凝集体を形成するため、その凝集特性を制御し、ハンドリングを容易にすることが重要な課題となっている。いずれにしても、流動層法による粒子製造においては、表面活性の高い粒子の安定した流動化と粒子成長や表面修飾過程の制御を課題としている。このことは、従来の液体バインダー等を用いた流動層造粒と基本的には同じである。したがって、今後の新しい流動層粒子製造法の理論的体系化も、従来の流動層造粒ではぐくまれた知見と理論的蓄積の上に行われるべきであろう。このような観点に立って、本節ではバインダー等を用いた造粒法についてまず述べ、次に新しい粒子製造プロセス固有の課題として、サブミクロン粒子の流動化法および流動層へのプラズマの印加方法について述べる。

3.1 流動層造粒を支配する因子

流動層造粒では、バインダー的な液相を粒子表面に展開することによって、粒子のコーティング造粒または付着造粒が行われるが、同一の装置でも操作条件によっていずれかを選択できたり、両方が同時にあるいはシーケンシャルに起こる場合もある。流動層造粒における主要な因子と相互の関係を Fig. 6 に示す。

コーティング造粒の場合には、原則として粒子の個数が保存されるために、コーティング液の供給量に対応して粒径が増加する。従来の研究では、球状の粒子成長が仮定され、単純な物質収支に基づく定式化が主であったが、最近、形成される粒子の形と造粒中の表面状態とを結びつけようとする研究が行われるようになった。

鹿毛ら³³⁾はガラスビーズ上にナイロン粒子を懸濁した PVA または蔗糖水溶液を層表面上から噴霧コーティングし、コーティング層の成長速度や粒子の円形度=(粒子投影面積と等しい面積の円の周の長さ)/(投影粒子の周の長さ)などについて検討している。PVA ナイロン粒子供給量に対するコーティング層の付着量の割合は、噴霧液中粒子の濃度が増加し相対的にバインダー量が減少するほど減少する。円形度は、バインダーの表面張力が減少するほど、増加していく。ガラスビーズ表面には付着しにくい蔗糖の場合、ある厚さのコーティング層がガラス表面上に形成されるまでの誘導期間が存在する。

他方、凝集造粒の場合には粒子の個数が保存されないためそのモデル化は容易でない。原田ら³⁴⁾は粒子の衝突を考えたモデル展開を行っているが、層内粒子の全表面が不変であるとの仮定や、同じ粒径の粒子の付着のみを考えるなど、問題の大幅な簡化を余儀なくされている。Smith-Nienow³⁵⁾は粒子表面のバインダー層の凸凹表面の形成についての物質収支式を微分して粒子成長速度の式を導出しているが、擬相関の疑いが濃厚なモデルとなっている。

操作条件を造粒速度と結びつけたより現実的なアプローチとして、関口・辻本³⁶⁾による加熱ポリマー粉体の凝集造粒に関する報告がある。彼らは、回分式凝集造粒期間を初期粒成長段階、平衡段階、異常粒成長・非流動化段階の3つの段階に分けている。凝集粒の成長速度は、(1)式のように凝集作用(層内過剰温度が推進力)、粒子群の運動エネルギー(過剰空気速度 $u_0 - u_{mf}$ が推進力、ただし、 u_0 はガス空塔速度、 u_{mf} は流動化開始速度)および粒子の比表面積の三つの因子によって記述できる。しかし、モデルおよびパラメーターの一般性についてはなお検討の余地がある。

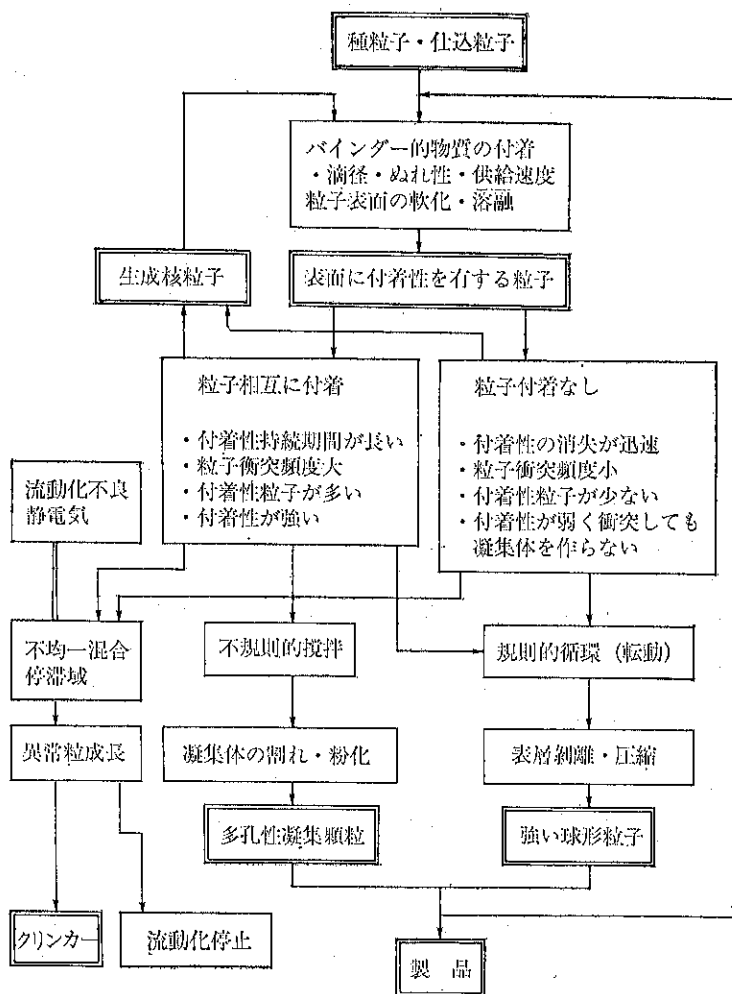


Fig. 6 流動層造粒の流れ図

$$dd_{g,sv}/dt = E_t^a [-\zeta \ln(E_k/\eta) + \alpha \exp(-\beta d_{g,sv})] \quad (1)$$

$$E_t = h_p a_p A_t L_f (T_b - T_s)$$

$$E_k = CW_b [(u_0 - u_{mf})/u_{mf}]^b d_{g,sv}^2 \exp(-Bd_{g,sv})$$

ただし、 A_t は層断面積、 a_p は粒子層の比表面積、 $d_{g,sv}$ は凝集粒子の体面積平均径、 E_k は運動エネルギーに比例する変数、 E_t は熱エネルギーに比例する変数、 h_p は粒子ガス間伝熱係数、 L_f は流動層高、 T_b は層温度、 T_s は軟化開始温度、 W_b は層の質量、 $a, b, B, C, \alpha, \beta, \eta, \zeta$ は定数である。

このようなマクロなアプローチに対して、粒子どうし

の架橋水等による付着力から出発して考えるミクロなアプローチがある。最近の研究としては Huang-Kono³⁷⁾ による粒子の衝突確率の考察に基づくポピュレーションバランスモデルがある。しかし、このモデルでも、粒子凝集体が流動層内で解砕される力については次の経験式を用いている。

$$A(\text{dyn/cm}^3) = 1426.9(u_0 - u_{mf})^{1.75}(L_c/D_t)^{0.72} \quad (2)$$

ただし、 D_t は塔径、 L_c は静止層高である。Fig. 7 に彼らのシミュレーション例を示す。

コーティング造粒と凝集造粒のどちらが支配的になる

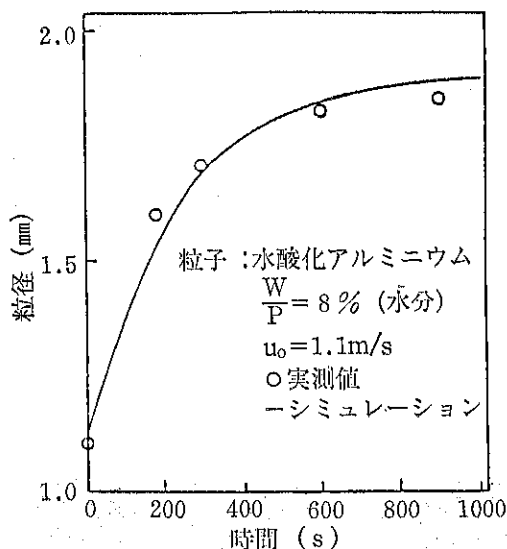
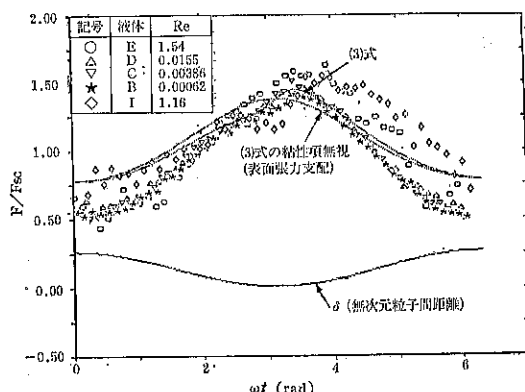


Fig. 7 Huang-Kono³⁷⁾のシミュレーション

かの指標を求めようとした研究に Ennis ら³⁸⁾の研究がある。彼らは粒子どうしが運動状態にあるときの架橋水の表面形状と付着力の効果について基礎的な解析と測定を行い、結果をキャピラリー数 $Ca = \mu\omega A/r$ 、レイノルズ数 $Re = a\omega A/\nu$ 、および無次元架橋液体積 $V = (\text{架橋液体積})/a^3$ で整理し、粒子間ギャップが小さく架橋液量が多い場合の架橋力 F の近似式として次式を示している。

$$F/F_{sc} = [2 + (1/r_1 - 1/r_2)] \sin^2 \phi + \sigma Ca (\sin \omega t) / 4\delta \quad (3)$$

ただし、 A = 振幅、 a = 粒子半径、 r = 表面張力、 μ = 粘度、 ν = 動粘度、 ω = 周波数、 ϕ = 粒子中心からみた

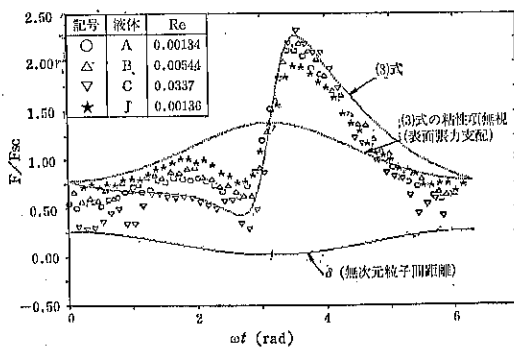


(a) 表面張力に対して粘性が無視できる場合 ($Ca = 0.0035$)

れ表面の半角、 $F_{sc} = \pi a \gamma$ 、 r_1, r_2 : 架橋水の曲率半径、 δ = 粒子間隔/ a 。すなわち、粘性が低い間は表面張力のみを考慮した静止架橋液についての古典理論 (3式の右辺第一項のみ) による近似が許される (Fig. 8 (a)) が、粘性が高くなると付着力は古典理論の回りで時間とともに正および負に大きくずれる (Fig. 8 (b))。このため、Fig. 9 に示すように、乾燥とともに濃度が変わるときに、粘性が変化しない安息香酸と粘性が大きく変化する carbowax とでは造粒生成物の形が大きく相違し、前者はコーティング造粒、後者は凝集造粒となる。

このような粒子表面に着目した理論化と粒子表面でのガスの雰囲気、伝熱や乾燥速度、粒子混合等、流動層の挙動に着目した理論化とを組み合わさればより体系的な整理が可能となり、実験室的な試験だけから機種選定やスケールアップを行うことが可能となろう。多岐にわたる装置形式および層内現象の内、造粒過程に影響する因子をまとめて、Fig. 10 に示す。流動層内のスプレーの位置や粒子循環のさせ方が重要であることは、ドラフトチューブ付ボトムスプレー方式により今まで流動層では不可能とされていた 50~150 μm 程度の小粒子のコーティングが可能となってきたことから理解できる^{39,40)}。

分散板上ジェット内では、粒子への液の噴霧スプレーコーティングあるいは析出が起こる一方、そのような析出層の変質 (反応、乾燥、ち密化 etc.)、あるいは他の粒子との凝集および粒子間の付着溶液相等の乾燥や固結化が進む。これらの過程を支配する流れ、伝熱、物質移動を総括した定量的考察が必要である。



(b) 表面張力に対して粘性が無視できない場合 ($Ca = 0.035$)

Fig. 8 振動に対する付着力の応答³⁸⁾ (δ の最小値 = 0.0125, $a/A = 0.125$, $V = 0.128$)

液体	A	B	C	D	E	I	J
密度 ρ (g/cm ³)	0.972	0.971	0.971	0.970	0.964	1.023	0.944
粘度 μ (poise)	9.72	4.86	1.94	0.97	0.096	0.14	12.5
表面張力 γ (dyn/cm)	18.7	18.8	19.0	18.9	19.3	32.24	30.5

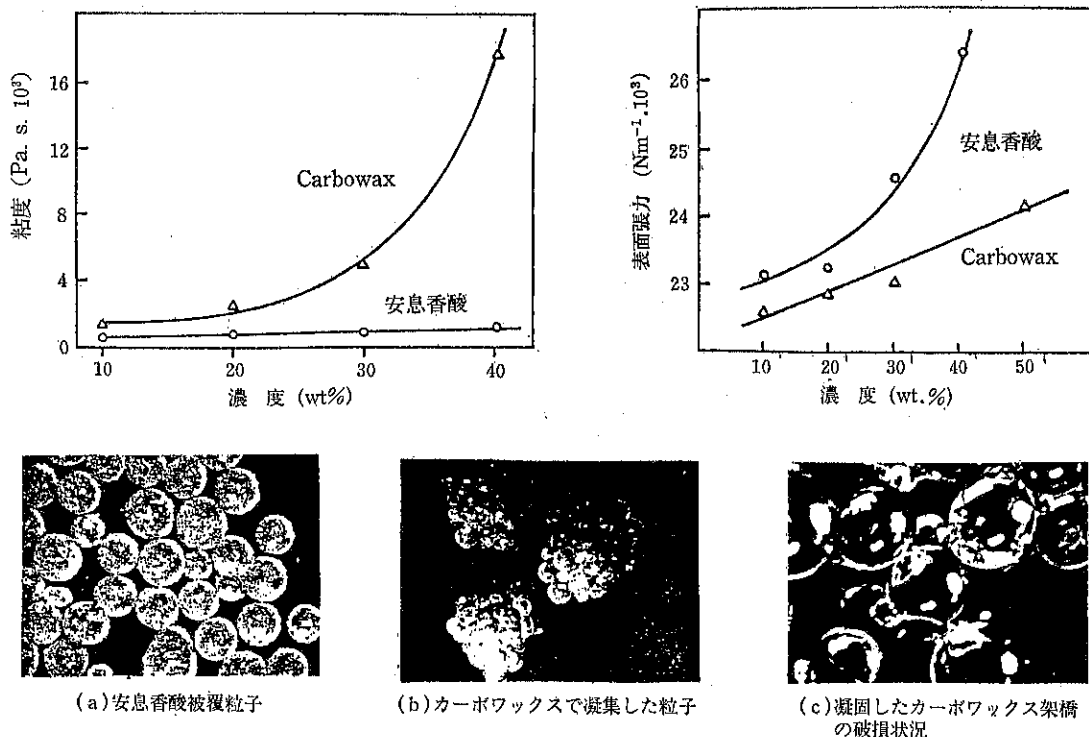


Fig. 9 バインダーの粘性が生成粒子のモルフォロジーに及ぼす効果 (粒子：ガラスビーズ，500 μ m)³⁶⁾

流動層内では気泡の運動に伴う様々な粒子の運動がある。気泡による層の攪拌により、生成した粒子凝集体の一部は崩壊し、動的な平衡が成立する場合が有り得る。粒子の大域的な循環による壁面付近での粒子の速度分布と粒子更新の様子は、伝熱速度や壁への付着物形成に重要な影響を及ぼす。コーティング膜の剝離や粉化の定量化も必要である。また、トップスプレーの場合には、付着性の表面が濃厚粒子層内で非付着性状態に推移していく経過をどの程度定量的に記述できるかが問題となる。

層表面では、気泡の破裂に伴い粒子のスプラッシングが起こっている。スプラッシュされた粒子の落下時に作用する力が造粒物に及ぼす影響、微粒子の飛び出しや壁への付着等、層表面とフリーボードにおける諸現象も見落とすことはできない。

以上列挙したような現象を組み合わせた解析は、まだほとんど手がつけられていない状況にある。付着力の生成機構は多岐にわたり物質ごとに大きく異なっているので、各分野を横断した事例研究が必要である。

3.2 サブミクロン粒子の流動化

サブミクロン粒子は、従来流動層で扱ってきた粉体の

粒径範囲（およそ 30 μ m 以上）を大幅に下回り、その流動化は困難とされてきた。サブミクロン粒子を流動層で扱うことができれば、大量・連続処理や多段・回分操作による低コスト化の可能性をさらに広げることができる。このため、サブミクロン粒子の流動化について、Fig. 11 に示すような各種の試みが行われている。

Fig. 11 (a) に示すように、サブミクロン粒子でも凝集体としては流動化が可能である。Chaouki ら⁴¹⁾は、CuO/Al₂O₃ および Cu/Al₂O₃ のエアロゲルが、水素または窒素気流中で凝集体を形成しながら良好に流動化することを見いだした。その後、諸岡ら⁴²⁾や千葉ら⁴³⁾は、セラミックスや金属のサブミクロン粒子の流動化実験を行い、層膨張特性や凝集粒子径等に関する知見を得ている。サブミクロン粒子の凝集体は見かけの流動化開始速度 $u_{mf,a}$ を境に流動化する。凝集体のみかけ密度 ρ_a がわかれば $u_{mf,a}$ から凝集粒子径を算出することができる。諸岡らは ρ_a として、粉体層の指圧密度やタップ密度を用いている。固定層状態の層の圧損の値と Kozeny-Carman 式を用いて千葉らが求めた凝集粒子径は Fig. 12 に示すように 20~500 μ m となっている。また、凝集粒子径は幅広い粒径分布をもつ。フリーボードで測定した凝集粒子径分布の一例を Fig. 13 に示す。

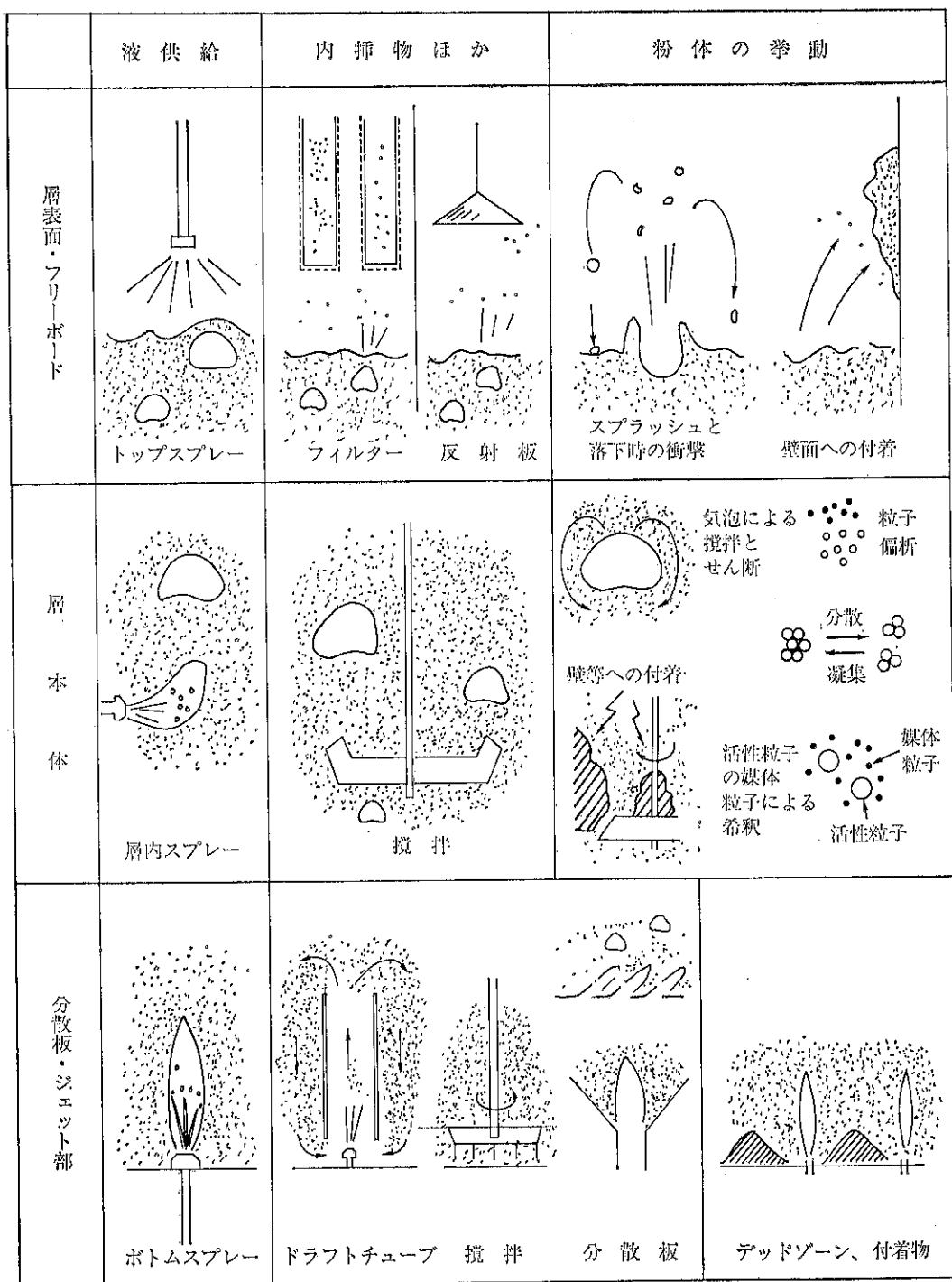


Fig. 10 流動層造粒過程に影響するマクロな諸因子

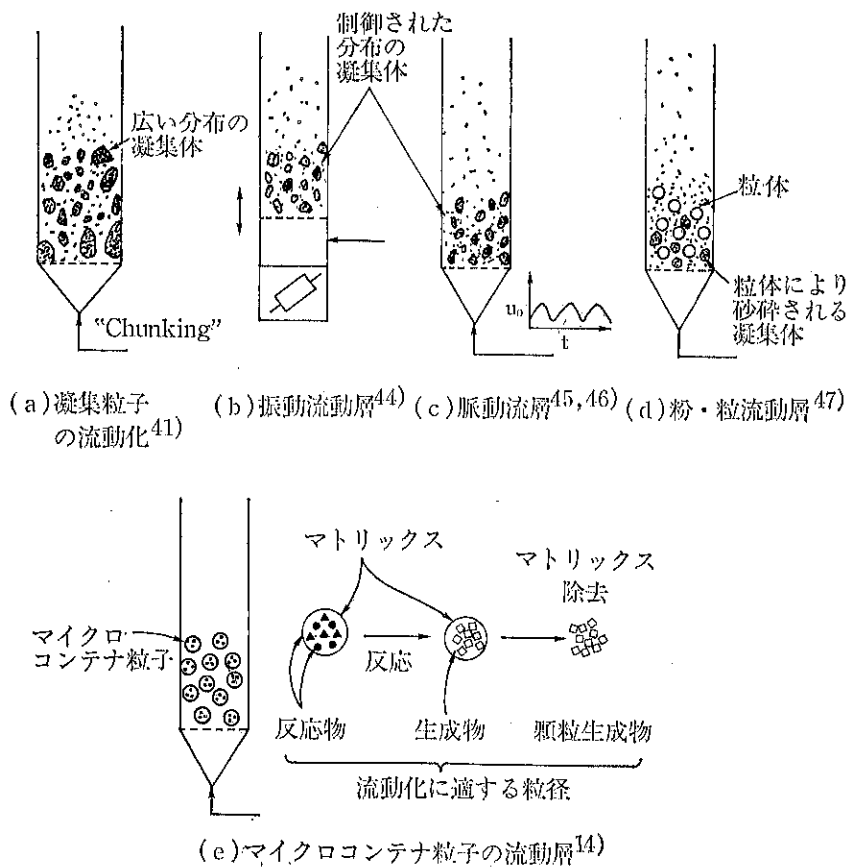


Fig. 11 流動層によるサブミクロン粉のハンドリング

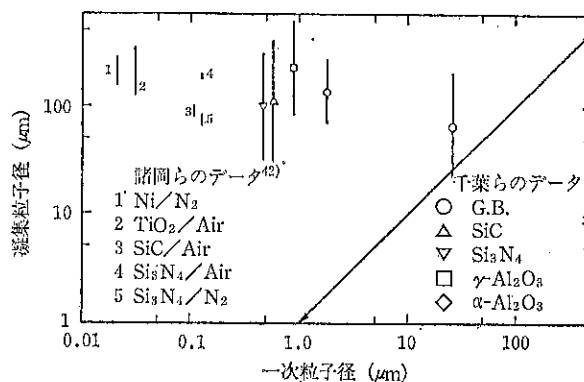


Fig. 12 流動層内凝集粒子の平均径⁴³⁾

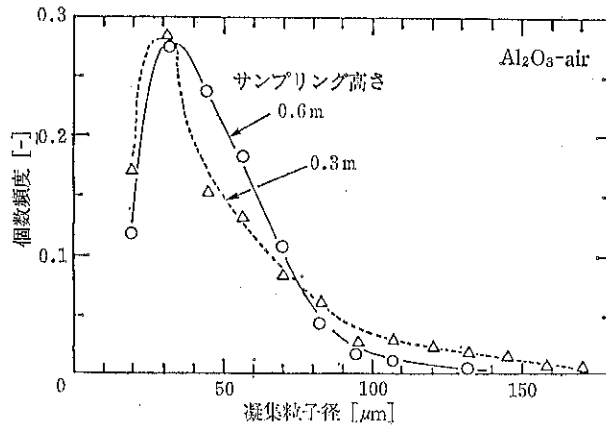


Fig. 13 アルミナ（1次粒子径：約 $0.4 \mu\text{m}$ ）の流動層のフリーボード部における凝集粒子径分布⁴²⁾

サブミクロン粒子を凝集状態で流動化させて処理しようとする際、大きな凝集粒子径と幅広い粒径分布は反応生成物にも影響し、場合によっては反応生成物の不均質性を引き起こす因子となる。小畑ら³⁹⁾は Si_3N_4 微粉子の凝集体に TiN を気相析出して複合粒子を作成し、反応温度を調節すれば、凝集体内への反応ガスの拡散が保証され、凝集体内で一様に析出反応が起こるようにできることを示している。

Fig. 11 (b), (c), (d) は、流動層内における凝集体の大きさを積極的に制御して、流動化を均一にしたり、みかけの粒子径を小さくするための試みである。(b), (c) は、振動による解砕効果を狙うものである。流速に脈動を与えると(c)⁴⁵⁾、サブミクロンから $5 \mu\text{m}$ 程度の粒子の流動特性を改善し、流動化率（層の自重に対する圧力損失の比）を向上させることができる。また、田川ら⁴⁶⁾は層上部から音波を付加すると、流動化ガスを用いなくとも流動化が認められることを示し、Fig. 14 のように、音の出力と周波数の関数として流動化の領域を示している。(d)は、加藤ら⁴⁷⁾の「粉・粒流動層」で微粉の凝集体を大きな媒体粒子によって解砕しながら層内に分散させるものである。媒体粒子の流動化に必要なガス流速は微粉の終末速度よりも大きい。このため、微粉はガスに同伴されて排出されやすく、微粉の層内滞留時間が短くなり反応率低下に結びつく傾向も予想される。また、層媒体粒子は十分な強度をもち、粉化や摩耗せず微粉に混入することがないか、あるいは混入しても差し支えないものである必要がある。加藤らは炭素還元法による SiC 中の残余炭素の燃焼除去にケイ砂を媒体とした流動層を用い、サブミクロンの SiC 粒子（おそらく凝集体）を気流に同伴させて回収し、燃焼温度や層高を適切に選べば、ほぼ 100% の脱炭が可能であることを示した。

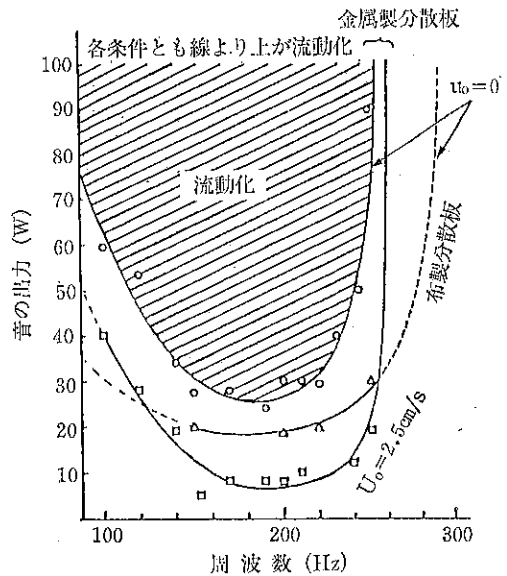


Fig. 14 音場を印加したアルミナ粒子（ $3.8 \mu\text{m}$ ）の流動化マップ⁴⁶⁾

筆者ら¹⁴⁾は、通常の流動層に適した粒径の粒子内に、Fig. 11 (e) に示すように、サブミクロン微粉を担持してハンドリングするマイクロコンテナ法について検討している。 SiO_2 , Al_2O_3 をはじめとする金属酸化物を多孔質炭素内に担持し、 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ で N_2 または Ar で還元窒化または炭化反応を行えば、 Si_3N_4 , AlN , SiC 等を得るが、これらはマイクロコンテナ法に向けたプロセスである。生成粒子の残留炭素を $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 空气中で焼却すると、マイクロコンテナ粒子の原型に類似の形の顆粒として生成物が得られる。これは、その後のハンドリングにも有利である。

3.3 流動層へのプラズマの印加

粉体の表面処理に使われる低温プラズマは、一般に電子温度は 10^4K であるのに対し、原子またはイオン温度は $300\sim 500\text{K}$ と低い熱的に非平衡なプラズマで、電離度 1% 以下の弱電離状態にある。低温プラズマは、 $10\sim 100\text{Pa}$ 程度の圧力下のグロー放電または高周波やマイクロ波の印加により誘起される。一方、熱プラズマは、電

子温度と原子またはイオン温度がほぼ等しく熱平衡状態にあるもので、温度は $5\times 10^3\sim 2\times 10^4\text{K}$ 、圧力は $10^3\sim 10^5\text{Pa}$ にある場合が多く、電離度は $2\sim 70\%$ の部分電離状態である。大気圧程度のアーク放電、または高周波やマイクロ波により誘起される。

熱プラズマを流動層に印加する方式には、既に Fig. 3, 5 に示したように、高周波やマイクロ波により層内にプラズマを誘起する方法と、プラズマのジェットを層内に吹き込む方法とがある。プラズマジェットにおいてはジェット流量がガスの電離や温度に大きく依存しているため、通常の流動層のジェットや噴流層のスパウトのようには単純でない。熱プラズマ流動層について Goldberger-Oxley²¹⁾ が裸の熱電対によって測定した層内温度分布の例を Fig. 15 に示す。

最近、Wierenga-Morin⁴⁸⁾ はマイクロ波を印加したプラズマ流動層の流動化特性について報告している。装置の概略を Fig. 16 に示す。2.45 GHz、 $0\sim 500\text{W}$ のマイクロ波の TM_{012} 波を共振器内に発生させ、共振器と同軸方向に流動層反応管を挿入している。層粒子にはガラスビーズを、流動化ガスには Ar または H_2 を用いている。

一般にマイクロ波は、管軸方向の電場が 0 の場合、磁場が 0 の場合、および、どちらも 0 にならない場合の三種に分けられ、それぞれを TE 波、TM 波、TEM 波と呼んでいる。円筒形共振器の場合、 TM_{012} 波とは、Fig. 17 に示すように磁力線が同心円状で電気力線が放

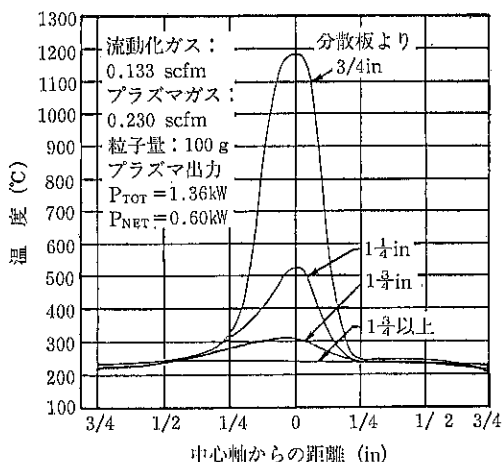


Fig. 15 流動層内プラズマジェット周辺の温度分布 (アルミナ粒子、 $150\sim 200$ メッシュ)²¹⁾

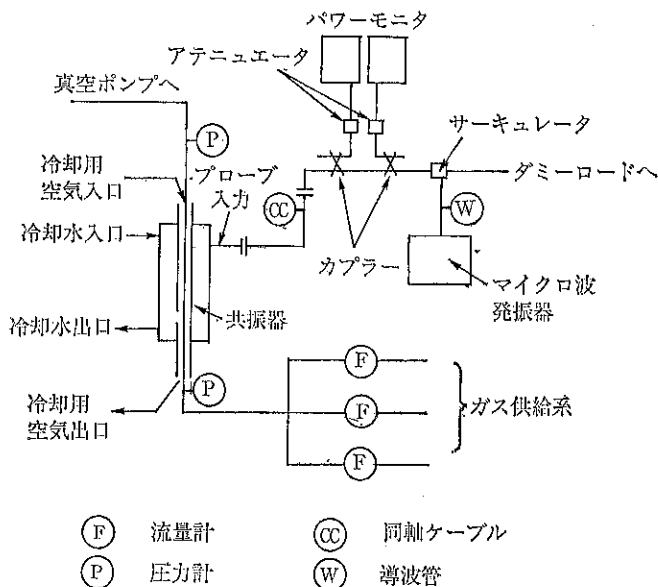
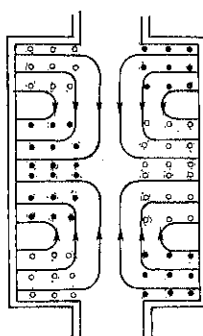
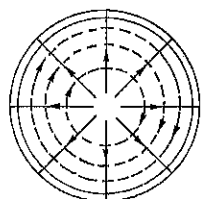


Fig. 16 マイクロ波プラズマ流動層の周辺機器構成⁴⁸⁾

射状になっているものであり、電界は軸方向に強く、磁界は水平方向成分のみをもつ。添字の第1項が0であるときは、電気力線 (TE のとき) または磁力線 (TM のとき) は同心円状になる。添字第2項は、中心軸から壁



—— : 電気力線
 - - - : 磁力線

Fig. 17 TM₀₁₂ 波

Table 3 マイクロ波プラズマにおける流動化開始速度

ガス	P, Pa	T, K*	実測の u_{mf}	Wen-Yu 式により 推算した u_{mf}
			cm/s	cm/s
水 素	2,000	300	49.0	60.0
		500	65.0	44.0
		650	85.0	36.0
アルゴン	266	300	17.0	23.0
		500	27.0	18.0
		750	57.5	13.0
	1,333	300	22.5	23.0
		450	25.0	18.0
		700	26.0	13.0
	2,000	300	21.0	23.0
		450	26.5	18.0
		750	24.0	13.0

ガラスビーズ : 0.45 mm diameter

*) T は流動化するまでの粉体層の圧損から推定し、これを用いて Wen-Yu 式より u_{mf} を推定。

面までの間に存在する定在波の腹の数を示している。添字第3項は、共振器内における軸方向の腹の数を示す。

マイクロ波中での直接的な温度計測には制約があるため、Wierenga らは Ergun 式と層の圧損の実測値から層温度を逆算した。ただし、電離気体の電気泳動が圧損に及ぼす効果は無視できるものとしている。そのようにして間接的に層温度と u_{mf} の実測値の関係を求めると、Table 3 に示すように u_{mf} の温度依存性は、通常の気体の場合とは全く逆の傾向を示す。彼らはその理由として、粒子の分極が粒子間引力を強めたのではないかとしている。マイクロ波は、化学種の活性化や熱プラズマとしての利用のみならず、加熱、乾燥等に多面的に用いられるため、今後流動層による粒子製造に広く応用されることが期待される。

熱プラズマ流動層の応用例は、今後各種報告されると考えられるが、著者ら^{19,20)}は噴流層 (Fig. 3(d)) 方式で金属粉の造粒を試みている。鉄とアルミニウムの粉末を原料に用い、アルゴンプラズマのジェットを層に吹き込むと、Fig. 18 に示すようにほんの数分間で直径数 mm の造粒物が得られる。これは大粒子ほど高温ジェット部

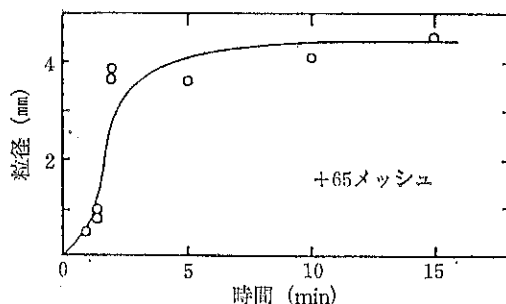


Fig. 18 プラズマ噴流層による65メッシュ以上の造粒物の重量平均径 (原料粉 : Al (74~88 μ m), Fe (149~210 μ m), 静止層高 : 3 cm, アルゴン流量 : 14 l (25°C)/min, Al/Fe 容積比 : 0.67)²⁰⁾

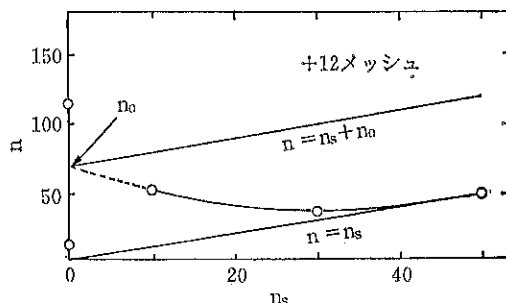


Fig. 19 12メッシュ以上の造粒物の個数 n と種粒子の添加個数 n_s との関係 (種粒子径 : 1.41~2.10 mm, 造粒時間 : 1 分)²⁰⁾

に滞留する時間が長く、選択的に成長が進むためである。Fig. 19 に示すように種粒子を添加すると、種粒子の成長が支配的になり、粒子個数の制御が容易になる。

4. おわりに

以上、流動層粒子製造の分野におけるいくつかの新しい動向について述べた。粒子製造において、粒子の転動は必須であり、流動層の可能性はますます高くなるすう勢にある。各粒子製造分野を横断した研究から、流動層粒子製造工学が大きく前進することを期待して筆を置きたい。

引用文献

- 1) 日本流体力学会編：流体力学ハンドブック，丸善，p. 315 (1987)
- 2) Boor, J., Jr.: Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization, 205, Academic Press (1979)
- 3) Union Carbide Corp.: The Union Carbide Process, paper present at AIChE Annual Meeting, Washington D. C., Nov. 27-Dec. 2 (1988)
- 4) Gyarmati, E., A. W. Mehner and E. Wallura: EURO CVD, Proc. 4th Euro. Conf. Chem. Vapor Deposition, 313 (1983)
- 5) Wifing, E. F., F. Holub and E. Horl: *ibid.*, 156 (1983)
- 6) Kaae, J. L.: Silicon Material Preparation and Economical Wafering Methods, ed. by Lutwack, R. and A. Morrison, Noyes, p. 115 (1984)
- 7) Dierssen, G. H., D. Rowenhorst, T. Gabor, and D. E. Broberg: Eur. Pat. EP 133343 (1985)
- 8) U. S. Pat. US 4262039 (1981)
- 9) 小畑教生，草壁克己，諸岡成治，北条純一，全宗学：化学工学シンポジウムシリーズ No. 20, 新しい粉体材料の流動層プロセス，化学工学協会流動層研究会編，p. 77 (1988)
- 10) 戸田靖彦，加藤昭夫：日本セラミックス協会第1回秋季シンポジウム講演予稿集，p. 231 (1988)
- 11) 松本精一郎，佐藤洋一郎，加茂睦和，瀬高信雄：公開特許広報，昭59-137311
- 12) 宝田恭之，海老原福次，加藤邦夫：化学工学学会第54年会講演要旨集，p. 486 (1989)
- 13) 森正章，佐野省，堀内雄史，奥村吉宏：第24回窯業基礎討論会講演要旨集，p. 84 (1986)
- 14) 塚田まゆみ，内藤潤，増田貴子，堀尾正毅：粉体工学会誌，26, 157 (1989)
- 15) 西芳次，川崎憲二，林睦夫，山岸千丈，三友護：日本セラミックス協会第1回秋季シンポジウム講演予稿集，p. 239 (1988)
- 16) 堀田憲康，木村勇雄，築野章人，斎藤夏風，松尾重友：窯協，95, 274 (1987)
- 17) 堀田憲康，木村勇雄，一箭健治，斎藤夏風，安川三郎，多田清志，北村照夫：セラミックス論文誌，98, 731 (1988)
- 18) 堀田憲康，一箭健治，木村勇雄，斎藤夏風，多田清志，北村照夫：日本セラミックス協会第1回秋季シンポジウム講演予稿集，p. 247 (1988)
- 19) Horio, M., R. Hanaoka, and M. Tsukada: Proc. Japanese Symp. on Plasma Chem., 1, 213 (1988)
- 20) 後藤賢治，志村和也，塚田まゆみ，堀尾正毅：化学工学学会第22回秋季大会講演要旨集，p. 583 (1989)
- 21) Goldberger, W. M. and J. H. Oxley: AIChE J., 9, 778 (1963)
- 22) Jurewicz, J., P. Proulx, and M. I. Boulos: Proc. IUPAC-7th Intl. Symp. on Plasma Chem., Eindhoven, Netherland, 1, 243 (1985)
- 23) Cavadias, C., and J. Amourox: Bul. Soc. Chim. France, 2, 147 (1986)
- 24) 井原辰彦：色材，60, 342 (1987)
- 25) 増岡登志夫：粉体と工業，20 (8), 27 (1988)
- 26) 増岡登志夫，平佐興彦，須田昌男：繊維高分子材料研究所報告，114号，p. 73 (1984)
- 27) 井原辰彦，伊藤征司郎，桑原利秀，木ト光夫：色材，56, 301 (1983)
- 28) 阿久津頭右，渡辺金之助：工業材料，31 (7), 81 (1983)
- 29) Anand, M., R. E. Cohen, and R. F. Baddour: Polymer, 22, 361 (1981)
- 30) 小島紀徳，古沢健彦：化学工学，51, 217 (1987)
- 31) 小島紀徳：ケミカルエンジニアリング，1987年12月号，p. 36
- 32) 小島紀徳：化学工学シンポジウムシリーズ No. 20, 新しい粉体材料の流動層プロセス，化学工学協会流動層研究会編，p. 51 (1988)
- 33) 鹿毛浩之，桐山知典，高橋達，松野儀三：同上，p. 1 (1988)
- 34) 原田和夫，藤田仁四郎：化学工学，33, 793 (1969)
- 35) Smith, P. G., and A. W. Nienow: Chem. Eng. Sci., 38, 1233 (1983)
- 36) 関口勲，辻本広行：化学工学シンポジウムシリーズ No. 20, 新しい粉体材料の流動層プロセス，化

- 学工学協会流動層研究会編, p. 10 (1988)
- 37) Huang, C. C., and H. O. Kono: Powder Technol., **55**, 35 (1988)
- 38) Ennis, B., J. L. Gabriel, I. Tardos, and R. Pfeffer: to be published from Chem. Eng. Sci., (1990)
- 39) 福森義信, 市川秀喜, 山岡由美子, 竹内由加, 福田友昭, 大迫義文: 化学工学シンポジウムシリーズ No. 20, 新しい粉体材料の流動層プロセッシング, 化学工学協会流動層研究会編, p. 26 (1988)
- 40) 大迫義文, 福森義信: 同上, p. 42 (1988)
- 41) Chaouki, J., C. Chavarie, D. Klvana, and G. Jajonk: Powder Technol., **43**, 117 (1985)
- 42) Morooka, S., K. Kusakabe, A. Kobata, and Y. Kato: J. Chem. Eng. Japan, **21**, 41 (1988)
- 43) 千葉繁生, 本間専治, 田中克利, 千葉忠俊: 化学工学シンポジウムシリーズ No. 20, 新しい粉体材料の流動層プロセッシング, 化学工学協会流動層研究会編, p. 85 (1988)
- 44) 水谷栄一, 森滋勝, 山田幾穂: 同上, p. 93 (1988)
- 45) 柳原周一, 内藤敏明, 山本善弘, 森滋勝: 化学工学岐阜大会要旨集, p. 38 (1988)
- 46) 田川高司, 小屋敏行, 野原健美, 神保元二: 化学工学会第22回秋季大会講演要旨集, p. 834 (1989)
- 47) 加藤邦夫, 宝田恭之, 越沼敦, 金沢五海, 杉原只吉: 化学工学シンポジウムシリーズ No. 20, 新しい粉体材料の流動層プロセッシング, 化学工学協会流動層研究会編, p. 110 (1988)
- 48) Wierenga, C. R., and T. J. Morin: AIChE J., **35**, 1555 (1989)

特許一言メモ No. 111

—New-SDI 抄録シート—

昭和63年特許・実案の公開公報発行件数は、52万件余りと膨大な量となった。そこで(株)日本特許情報機構(Japio)が「New-SDI 抄録シート」の発行をはじめた。

シートの概要は、書誌的事項、抄録文、請求の範囲、図面がなるべく1シートにされているもので、実案公開は平成元年1月より要約文が掲載されている。

『特許は昭和51年1月公開分、実用新案は昭和57年1月公開分から、』

価格は、テーマ指定	速報	72円/1シート
	遡及	82円/1ページ
番号指定		103円/1ページ
(特許情報 NEWS No. 46より)		(特許室)

ホソカワミクロンの分級機シリーズ化を推進

粉体システム事業本部*

当社では従来販売のミクロンセパレータの改造に加え、超微粉域と大量処理用を開発販売ラインに乗せ、各方面より好評を受けている。改めてここに御紹介致します。

1. ミクロンセパレータ・エクセレント (超微粉用)

超微粉の分級と回収効率の向上、及び分級点の精密コントロールを開発の狙いとしたもので、その特徴は以下の通りです。

1) 超微粉用の分級ロータを開発

微粉側への飛び粉（理論分級径の2倍以上の粒子）の防止を図ると共に、二次分級部分に空気力学に基く分級ゾーンを設け、粗粉中の微細粒子回収の効果を上げる構造としている。

2) ロータ回転数、分級用の空気量を有機的にコント

ロールし、分級点を、理論分級径の $\frac{1}{100}$ 程度の精度で充分コントロールできる技術を開発している。

このような諸条件により、超微粉の分級や、粗粉中の微粉除去（平均 $5\sim 10\mu\text{m}$ 中の $3\sim 5\mu\text{m}$ 以下の微粉の除去）等に用いられている。

2. ミクロンセパレータ

分級機ロータ回りの改造、二次分級部分回りの改造を通し、よりコントロールの容易な分級機として完成化を高めている。これらの改造を通し、より高濃度での処理ができるようになり、新たなニーズを生み出している。

3. ミクロンセパレータ・N型（大量処理用）

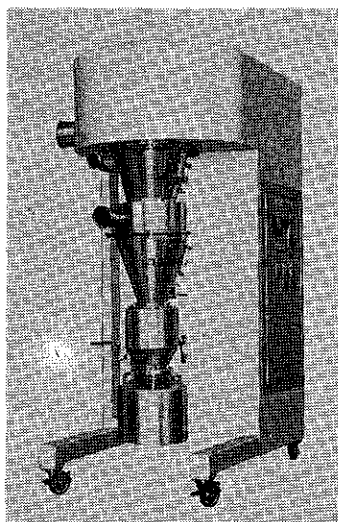


Photo. 1 ミクロンセパレータ・エクセレント

* ホソカワミクロン株式会社

(〒573 枚方市招提田近1丁目9番地)

Tel. (0720) 55-2221(代)

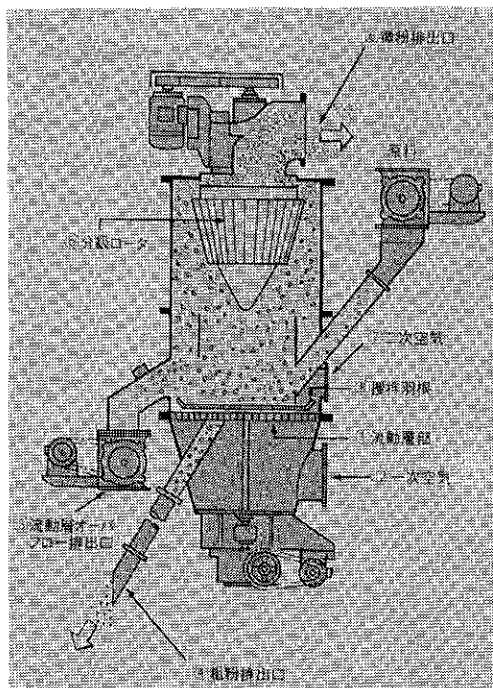


Fig. 1 ミクロンセパレータ・N型の構造

従来、ミクロンセパレータは、単機での処理の限界が10t/H程度となっていたが、最近の大量分級で、高性能の分級機のニーズにともない見直しを進めていたもので、ミクロンセパレータの特徴を生かし、なおかつ、高

濃度での分級を達成するため、分級機下部に流動分級機を設け、処理量で30t/H、製品粒度はブレーン値で、 $16,000\text{cm}^2/\text{g}$ を達成しており、今後大型で処理量150t/H程度までの設計が完了している。

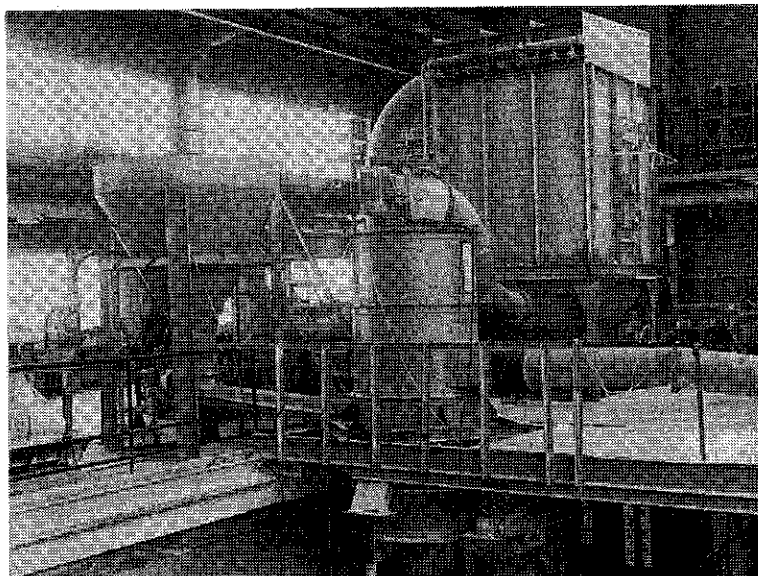


Photo. 2 消石灰粉砕分級装置例

特許一言メモ No.112

——特許庁新庁舎完成——

平成元年6月、特許庁新庁舎が完成した。地上16階、地下3階、延べ面積1万1千㎡。ペーパーレスシステムの拠点となる本格的なインテリジェントビルといわれており、一般に利用されている万国工業所有権公衆閲覧室は2階となっている。なお、毎月第2および第4土曜日

は閉庁日である。

郵便物等の宛名は従来通り

〒100 東京都千代田区霞が関3丁目4番3号

代表電話 03-581-1101

(特許公報類のご案内 No. 180, 190より) (特許室)

メカノフュージョン技術による 高温超電導体用超微粒子加工システム

粉体工学研究所*

1. はじめに

当社“メカノフュージョン”は、異なる素材粒子にある種の機械的エネルギーを加えることにより粒子間に強固な結合を生じさせ、複合微粒子を作成する新技術である。本技術の新素材開発への応用に関しては、本誌 p. 107 の解説記事を参照されたい。特に最近の応用例を見ると、金属、セラミックスなどの無機素材の複合化が多く、この方面への応用の関心が高まっている。

さて当社粉体工学研究所では、酸化物超電導体の実用化においても本技術により粉体を制御することが一つのポイントになると考え、基礎的な検討を進めてきたが、同解説記事に見るように本技術の有効性が確認されたので、以下に示す超電導体用メカノフュージョンシステムの開発を行った。

2. 本機の仕様

本機の外観を Fig. 1 に示す。また、その寸法図及び仕様を Fig. 2 にまとめた。本機によって超電導体の原料粉体を処理する場合、これらを容器に投入後バッチ式で一定時間運転を行う。投入できる粉体の量は、みかけ体積にして概略 100~300cc である。例えば Y-Ba-Cu-O 系超電導体の原料粉体を処理するには Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、CuO 粉体を計量後、容器内に投入し所定時間メカノフュージョン処理を行う。そして得られた粉体は、仮焼成などの処理を経て目的とする製品に加工されることになる。

なお、酸化物超電導体のように固相反応に用いられる原料粉体は、一般に大変細かいため、これらの付着、凝集の影響も無視できない。そこで本機では、粉体を処理

する容器ケーシングにエアノッカーによる衝撃力を作動させ、かつインナー部にもエアパイププレートによる振動を付加することにより、容器内での粉体の付着を防止している。

さらに酸化物超電導体の原料粉体には、Pb、 $BaCO_3$ などのように有毒な物質がある。そこで本機では、粉体容器周辺のエアを HEPA フィルターによって集塵し、万が一これらの粉体が漏れた場合の安全対策を施してある。なお、この設備はオプションである。

3. 本機の特徴

本法で得られる粉体の特徴は以下の通りである。

- (1) 各組成が微細にかつ均質に調製されている。
- (2) しかも各粒子は複合化されている。

これらの粉体は、本機により再現性良く調製される。さらに処理される粉体の量は、本ラボ機で 100~300cc なので、酸化物超電導体の実用化に向けた基礎研究を進める上で適当な量と思われる。

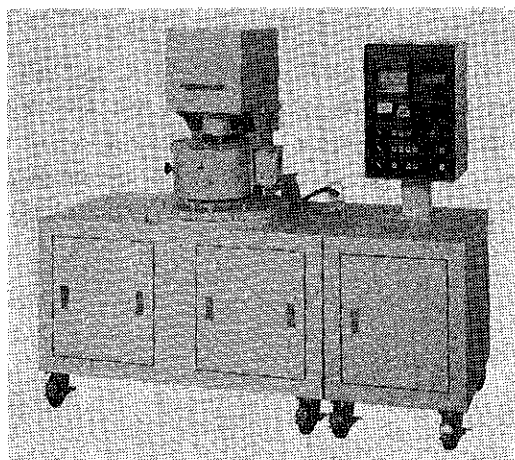
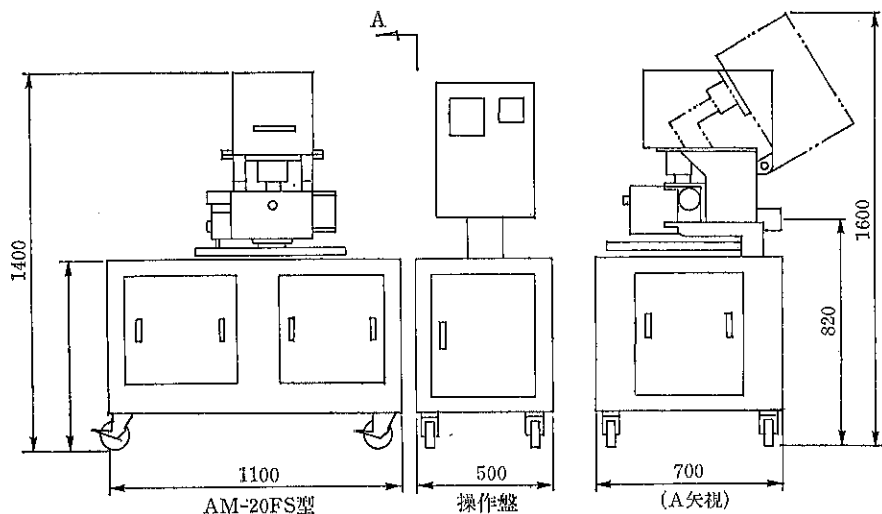


Fig. 1 本機の外観

* ホソカワミクロン株式会社
(〒573 枚方市招提田近1丁目9番地)
Tel. (0720) 55-2220



型 式	AM-20FS
材 質	粉接部 SUS304
所 要 動 力	3.7kW4P 200/220 200V 50/60Hz
ロータケージングサイズ	φ200×70mmH
ロータケージング回転数	MAX2450RPM (インバータ変速)
付 着 防 止 対 策*	① インナー部 : エアーバイブレータ 1台
	② ロータケージング: エアーノッカー 1台
操 作 盤	温度記録計 (1点記録), 回転計, インバータ, 動力計, 電流計, 自動温度コントロール, タイマ電源 (集塵機, コンプレッサー用) 付, 1次キャップタイヤコード 4芯4m (先端プラグなし), 架台 (別置型), SS製 (一部 SUS) キャスター付

(オプション) 毒性粉体処理対策

* 圧空源を必要. 圧空消費量は約 170NL/min (6 Kg/cm²)

Fig. 2 本機の寸法図及び仕様

4. 本機の実用

以上述べたように、本法は乾式粉体処理法という簡便な方法であり、かつ超電導分野に有効な複合粉体を再現性良く調製できる。したがって、本機で得られる粉体は、以下の方面に応用可能である。

- (1) 高品質な酸化物超電導体の合成
- (2) 超電導薄膜作成用ターゲット材
- (3) 超電導線材 など

これまで当社では、この粉体を用いて超電導体、ターゲット材を合成し、これらがそれぞれ良好な特性を示す

ことを実験的に確認している。詳細は、本稿解説 p.107 を参照されたい。

5. おわりに

本システムが従来のメカノフュージョンと同様の機能を有していることは言うまでもないが、特に本機の新たな特徴として、付着、凝集性の強い粉体の処理も可能とすることがあげられる。今後、超電導分野をはじめとして、各種微粉体の複合化にも本機を利用して頂けたら幸いである。

“不可能を可能とする新しい瞬間真空乾燥システム” “クラックス・システム”について

前川 義裕*

Yoshihiro Maekawa

原料から加熱蒸発によって揮発成分を留去し、非揮発成分を分離する広義の乾燥技術は多くの製造工程で使用されている基本的な技術であるが、一見簡単に見えるこの技術も実際に利用する場合には種々の制約があつてなかなか難しい問題を生じる場合が多い。

たとえばセラミックスの微小な粒子を含んだ有機溶剤を加熱蒸発によって留去し凝集の少ない乾燥粉末を得たい場合を考えると、簡単な棚式乾燥、真空乾燥など有機溶剤除去はできるが、一般にはこれらの方法で乾燥すると強い凝集が起り、たとえ元の粒子が平均 $1\mu\text{m}$ 以下であっても乾燥粉末は非常に条件のよい場合でも平均数

μm から数十 μm となり、例えこれを粉碎してもなかなか元の平均粒子径にはならない。

また、熱可塑性樹脂の有機溶剤溶液から有機溶剤を蒸発除去した乾燥粉末を得たい場合を考えると、普通の蒸留法では加熱蒸発の初期は問題がないが、すぐに液表面に乾燥した樹脂の皮膜ができて以後の内部乾燥を非常に遅いものとしてしまう。また残存溶剤量の減少につれて沸点上昇と粘度の急速な上昇によって乾燥はますます困難になり、一般的には非常に長い時間をかけないと乾燥品は得られない。

他の例として精留塔に高沸点及び非揮発性の副製品を

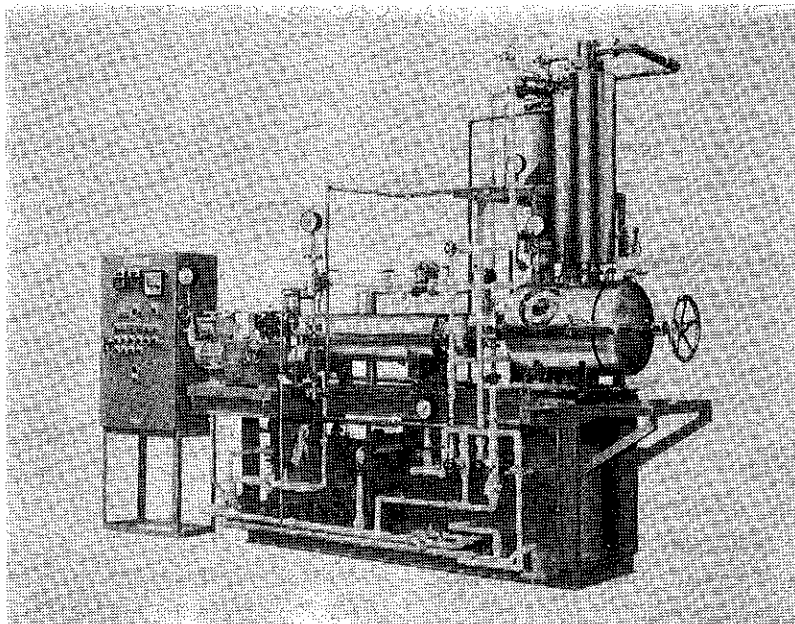


Photo 1 クラックス・システムバッチ型 (8MB型)

* ホソカワミクロン株式会社 粉体システム事業本部
クラックスシステム部
(〒573 枚方市招提田近1丁目9番地)
Tel. (0720) 55-2221

含む原液を供給し、塔頂から製品（または溶剤、以下同じ）を回収する場合を考えると、高沸点及び非揮発性の成分は一部の製品とともに塔底から排出され廃棄される

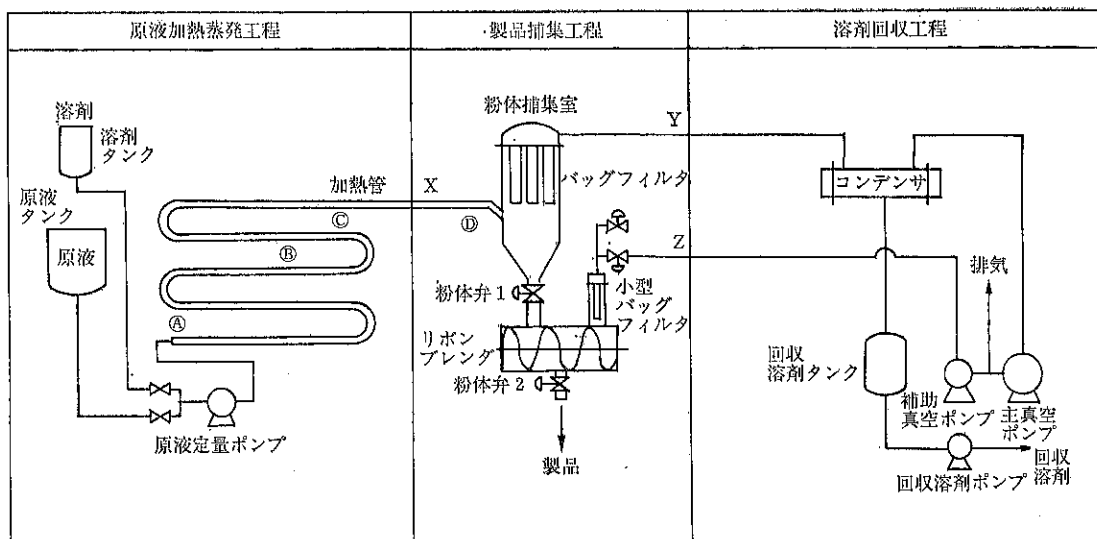


Fig. 1 クラックス・システム フローシート

場合が多い。しかしこの塔底液（通常タール状高粘度液となる）には通常まだかなりの量の製品が含有されている。これは塔底液中の製品量を少なくすると粘度の上昇、温度の上昇、リボイラーでのスケーリング、これらに伴う伝熱量の減少や塔底液排出の困難さの増大などの問題が生じるためである。

このように単に揮発性の成分と非揮発性の成分とを蒸発により分離するだけの比較的ラフな技術でも原液の種類によっては非常に難しいプロセスとなり従来技術では不可能と思われるものも多い。

このような面倒又は処理不可能と思われていた対象物（原料）が当社の今回発売することとなったクラックス・システムでは処理可能となるケースが多いので以下この方法の原理、応用法などについて解説したい。

なおクラックス・システムはオリエント化学工業㈱で小生により昭和46年に開発されたシステムで、既に国内外で約60セットの稼働実績があり、ユーザー各位より高い評価を頂いているものであるが、今回ホソカワミクロン㈱がオリエント化学工業㈱よりクラックス・システムについての多数の工業所有権を含む全ての権利の譲渡を受けて販売することとなったシステムである。

1. クラックス・システムの構造および原理

クラックス・システムは種々の原液を処理できるのであるが、説明を簡単にするためセラミックスの有機溶剤スラリーを乾燥するものとして Fig. 1 により説明をする。

原液（セラミックス・スラリー）は定量ポンプで定量

的に加熱管（十分な長さをもった二重管型熱交換器を使用する場合が多い）に送られ、ここで外部より加熱されて有機溶剤の蒸発が起る。

加熱管の出口は減圧に保たれた粉体捕集室に開口していて、加熱管中で蒸発した有機溶剤の過熱蒸気と乾燥されたセラミックス粉体との混合物が加熱管出口より流速100m/sec以上音速程度の高速で粉体捕集室に噴出する。

粉体捕集室には特殊設計のバッグフィルタが設置されていて、有機溶剤の過熱蒸気と乾燥されたセラミックス粉体とを分離し、有機溶剤の過熱蒸気はコンデンサにより完全回収され再利用される。

一方、乾燥されたセラミックス粉体はいったんリボンブレンダーに蓄えられた後、粉体弁 No. 1, 粉体弁 No. 2, 真空破り弁および真空引弁などを自動制御することで真空系外に間欠的に取出される。

クラックス・システムの基本はこのようにシンプルであるが、化学工学の常識では考えられないような素晴らしい結果が得られる場合が多い。例えば多くの種類のセラミックス・スラリーから1工程かつ連続で、ほとんど凝集のない乾燥超微粒子状のセラミック製品が容易に得られる。

クラックス・システムで得られる乾燥セラミック粉体の粒度分布は、元のスラリーの粒度分布やセラミックの種類などで異なるが、平均1 μ m以下のものも比較的簡単に得られる。

得られた粉体は、もし凝集していても比較的軽い凝集の場合が多く、乾燥粉体をジェット粉砕するなどによってより細かい粉体を得ることもできる。

またクラックス・システムは完全なクローズドシステムで、外部からコンタミネーションの入ることが少なく高純度の製品が得られやすい。さらに電子材料などで金属コンタミを極端に嫌うものは、溶剤が沸点 80°C 程度以下のものであれば、接液、接粉部をすべてテフロン系樹脂としたクラックス・システムも製作可能で、この場合は乾燥工程からの金属コンタミのまったくない高純度微粉末を製造可能であり、すでに大手電気メーカーで好評実稼働中である。このようにして製造された高純度微粉末は焼結などの工程を経て製造される最終製品の品質の向上が期待できる。

次にクラックス・システムの原理をさらに詳細に説明しよう。原液は定量ポンプで定量的に加熱管に送られ、ここで外部より加熱されて有機溶剤の沸点に達し、蒸発が始まり気泡が発生する。少しでも蒸発が起ると蒸気の容積は液の容積に比較して非常に大きいので、流速は急速に増大し伝熱効率は急激に大となる。蒸発の進行につれて流動状態は Fig. 2 のように気泡流、栓状流、攪乱流、環状流などを経て最後はほとんどの場合噴霧流となる。これは細い加熱管の出口が減圧に保たれた粉体捕集室に開口していることを考えれば、加熱管出口流速が 100m/sec 以上音速程度の高速となることが容易に理解されるであろう。

化学工学の常識では、細い加熱管中でスラリーを完全に乾燥すると加熱管内壁にスケールが付着したり、さらにスケールが成長して閉塞が起ると考えられる。しかしクラックス・システムでは加熱管中の上記のような高流速のもとでセルフクリーニング効果が、スケールの管壁への付着（スケールリング）を防止するのに大きく役立つ。

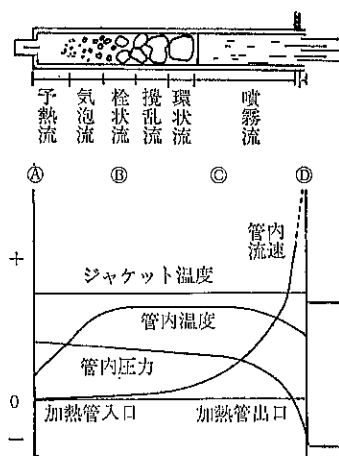


Fig. 2 加熱管内状態図

っている。

すなわちクラックス・システムはスケールリングする力とセルフクリーニングする力のいずれが大であるかにより処理可能かどうかが決まることとなる。もちろん加熱管の設計や原液の供給方法にも種々のノウハウがあるが、適切な設備、運転条件を選べば長期間ノーメンテナンスで運転が可能であることが多くの原液について実績で証明されている（〇社で染料の生産に使用しているシステムではスタートおよびストップ時の溶剤洗浄運転以外の加熱管のメンテナンスは不用）。

また加熱管の後半は蒸気が過熱された状態となることに留意していただきたい。過熱蒸気中での乾燥が有利であることは文献にも明らかで、高い熱伝導率により難乾燥性の物質を効果的に乾燥できる特長がある。さらに加

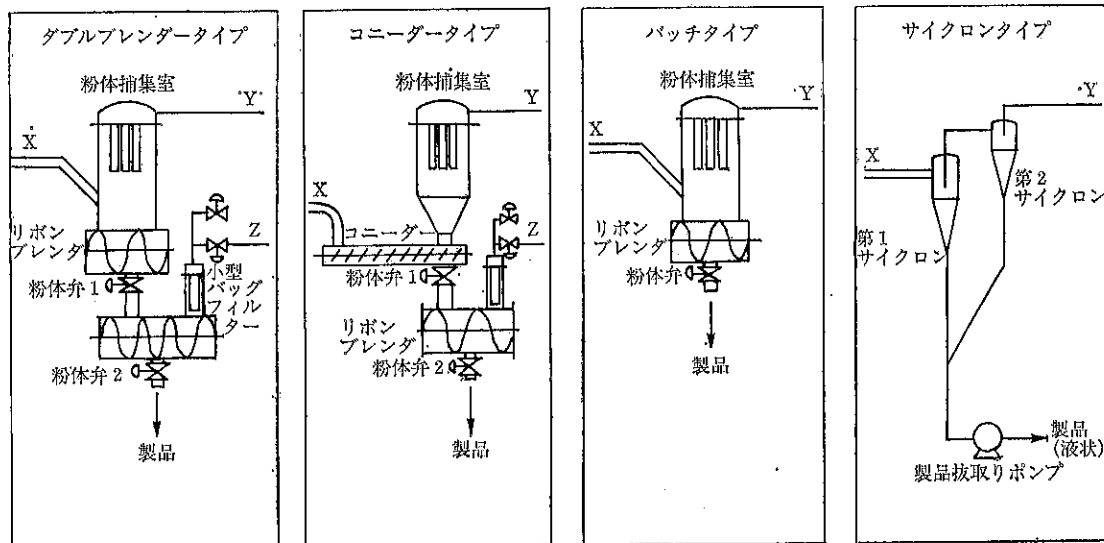


Fig. 3 製品捕集工程の種々のタイプ

熱管出口では高速で噴射された過熱蒸気が急激な膨張を行うので、乾燥されたセラミックス粉体は凝集の少ない状態で捕集されることが大きな特長である。Fig. 2 下段は加熱管内の温度、圧力、流速の変化状況を示したものである。もちろんこの曲線は原液や有機溶剤の種類、処理条件などによって変化する。

2. クラックス・システムの応用

クラックス・システムは上記に述べた特長を生かして3種類の応用方法が考えられる。

2.1 固形分を製品として分離するとともに溶剤は回収再利用する場合

セラミックスのような超微粒子ないし微粒子製品が有機溶剤中に分散している場合、これを乾燥して粉末製品を得たいとき、普通よく用いられる方法は次のとおりである。

(1) 原液を濾過、有機溶剤洗浄、水洗浄、乾燥、粉碎して製品とする方法

この場合濾過、有機溶剤洗浄した後、水洗浄により有機溶剤を水に置換えてから乾燥、粉碎しているのであるが、このようにすると有機溶剤と水が混合した廃液が出るため、この廃液からの有機溶剤回収が面倒かつ費用のかかるプロセスとなる。また先に述べたように製品に凝集が起りやすいうえ、生産性が低い欠点がある。

(2) 原液を直接乾燥、粉碎して製品とする方法

この場合有機溶剤を安全かつ完全に回収できる乾燥機の選定が面倒な問題となるうえに、先に述べたように製品に凝集が起りやすく生産性が低い欠点がある。

(3) 原液を直接スプレードライヤにかけて乾燥粉体を得る方法

スプレードライヤーでスラリーを乾燥するとスラリーはまず液滴となって乾燥されるため原液スラリー中の微粒子径が小さくても20 μm 程度より小さい乾燥粉末は普通得られない。しかも有機溶剤を含む原液を処理しようとするとき窒素ガス循環方式を採用しなくてはならないので、設備価格が非常に高くなるし、ランニングコストも高い欠点がある。

これらの方法に比較してクラックス・システムで処理できれば次のようなメリットがある。

(1) 製品は多くの場合1工程かつ連続で比較的凝集の少ない微粉末とすることができる。

この超微粒子製品は分散性や焼結性などのすぐれた粉末であることが多い。

(2) 原液に含まれる有機溶剤は安全、安価にかつほとんど完全に回収されるので、生産コストおよび公害上非

常に有利である。また製品に残存する有機溶剤はほとんどゼロとすることができる。

(3) 熱効率がよく、ユーティリティコストが少ない（スプレードライヤの $\frac{1}{2}$ 以下、窒素ガス循環方式のスプレードライヤの数分の一以下）ので生産コスト上有利である。

(4) 完全なクローズドシステムで外部からコンタミネーションを受けるチャンスが非常に少なく、高品位の製品を容易に得ることができる。

(5) 高速で乾燥され偏析の生ずる可能性が少ない。

(6) 装置がコンパクト（スプレードライヤの数分の1）なので高価な土地や建物を有効に利用できる。

有機溶剤中にポリマーが溶解又は分散している原液も最初に述べたように処理の困難な原液の例であり、多くの場合貧溶剤の添加、濾過、洗浄、乾燥等多くの工程とエネルギーを使用しないと乾燥製品が得られないが、ポリマーの種類によってはクラックス・システムで一工程かつ連続で乾燥ポリマーと溶剤に分離することができ、既に多くの実施例があり、クラックス・システムの利用により始めて経済的な工業生産が可能となったとの高い評価を頂いている例が多い。

勿論、クラックス・システムは万能ではなく、処理できない原液も多いのは事実で、例えば熱硬化性ポリマー含有液、エマルジョン、水溶液等は一般的に処理できない。

ポリマー以外の一般化学品、農薬、医薬、染料、中間体等の有機溶剤スラリーや溶液についても、一挙に乾燥製品が得られる例も多い。

ただ、特殊な例を除いて水溶液や水スラリーは処理が難しく、処理できても経済的なメリットが出にくい欠点がある。

2.2 超微粒子製品の表面処理と乾燥を同時に実施する方法

セラミックスを十分に分散させた有機溶剤スラリーに、この有機溶剤に溶解するようなバインダー、カップリング剤、合成樹脂や界面活性剤などの表面処理剤を添加溶解した後、クラックス・システムで乾燥することによりセラミックス粒子の表面は表面処理剤で均一にコーティングされる（通常よく用いられる液噴霧法や溶融混合法ではこのような均一なコーティングは普通できない）。この方法により種々の表面特性をもった超微粒子製品を容易に得ることができる。

もちろん上記のような単純な方法のみでなく、溶解している表面処理剤を何らかの方法であらかじめ原液中のセラミックス粒子表面に析出させた後、乾燥するなど

の方法も利用できるので応用範囲は広い（日本特許第1203099号および特許出願中）。

このようにしてバインダを均一にコーティングした微粉末は、攪拌造粒などの方法によって流動性のよい顆粒とすることもできる。

2.3 揮発成分を回収再利用し、固形分は廃棄する場合

公害問題は各種の生産設備を考えるとときに先づ優先的に考慮しなければならない項目であり、公害を出す設備を運転することは現在では許されない。この観点に立てば、有機溶剤は全て蒸留回収等の方法で再利用する必要がある。然しながら、工程から排出される廃溶剤には溶剤以外の成分が種々含まれている場合が多く、蒸留塔を利用して回収しようとする、これら不純物が蒸留塔ボトム液に濃縮されてくる。

3. 実 施 例

本システムの処理例のいくつかを Table 1 に示す。

Table 1 クラックスシステムの処理例

原 液	溶 剤	固形分濃度	原液処理量	加熱温度	残存溶剤
電子材料スラリー	アセトン	20%	30kg/hr	130°C	0.1% 以下
セラミックススラリー	オクタン	30 "	20	130 "	0.1 "
セラミックススラリー	アルコール +水	15 "	20	180 "	0.1 "
ポリマー溶液	1 P A	35 "	15	150 "	1.5 "
ポリマー溶液	ジオキサン	40 "	30	140 "	1.8 "
染料溶液	アニリン	40 "	400	200 "	1.0 "
中間体溶液	ベンゼン	30 "	500	135 "	0.1 "
蒸留塔ボトム液	酢 酸	22 "	600	160 "	1.0 "
蒸留塔ボトム液	DMF+水	20 "	400	180 "	0.1 "
蒸留塔ボトム液	高沸点液	30 "	800	300 "	2 "

このため蒸留塔ボトム液は一般にタール状高粘度液となり、各社ともその処理に困っている例が多い。即ち薄膜蒸留装置、単蒸留装置や水蒸気蒸留装置等種々の方法が利用されているが、殆どの場合揮発成分（溶剤又は製品）を完全に回収することは難しく、止むを得ず揮発成分を相当量含有したまま焼却や業者引取等で処理されている場合が多い。即ち有価成分を多額の処理費用を出して処分している例が多い。

このようなタール状ボトム液をクラックス・システムで処理すると、一挙に揮発成分がほぼ完全に回収され、残渣は塊状至乃粉末になる例が多い。このため揮発成分の収率が上るのみでなく、残渣が固形になるため廃棄し易く、その量も減少する利点がある。事実このような使用法は本システムの実績中可成りのウェイトを占めている。

4. あとがき

紙面の都合上クラックス・システムの原理の概要と主な応用方法について概説したが、本システムは原液の種類により種々のタイプが開発されており、少ない紙面で全てを説明できないが、少なくとも有機溶剤系の溶液又はスラリー液から有機溶剤を回収する必要があるプロセ

スでは検討して頂く価値のあるシステムと考えている。

なお当社では種々の能力、タイプのテスト機を準備してテストの御依頼に対応できるよう準備をととのえている。第1頁の写真は研究開発や少量生産に便利なパッチ型テスト機(8MB型)、下図は小型ながら連続処理のできる14MC型の写真で何れもテスト用に使用可能です。

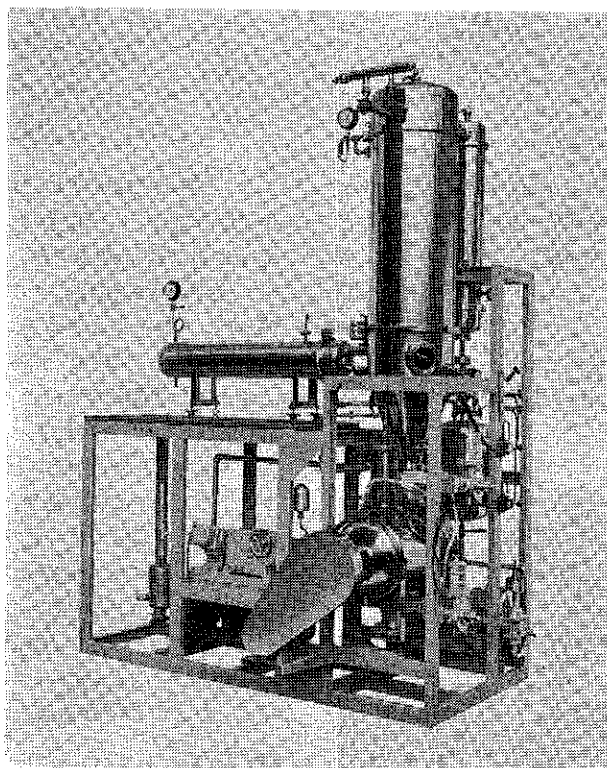


Photo 2 クラックス・システム連続型(14MB型)

特許一言メモ No.113

——発明の日と科学技術週間——

「発明の日」は、明治18年4月18日にわが国特許法の前身である「専売特許条例」が公布されたのを記念して昭和29年通産省の省議で制定された。

「科学技術週間」は、科学技術に関して広く一般国民の関心と理解を深め、もってわが国科学技術の振興を図

ることを目的に、昭和35年2月の閣議了解によって制定されたもので、毎年、発明の日を含む1週間となっている。

なお、両日とも東京・大阪で記念行事が開催される。
(特許公報類のご案内 No. 188より) (特許室)

ALPINE

インフレーションフィルムテスト装置について

プラスチック事業部*

最近のポリオレフィンフィルム加工業界は、慢性化した需要の低迷、後進国の技術進歩、急激な円高推移のなかで、生産性の向上、ロス率の減少、新製品の開発、多品種少量生産態勢の確立等、コストの低減と高付加価値化に懸命に取り組んでおり、こうした背景の中で、この稿では、平成元年10月新築完成致しましたフィルムテストセンターに設置された Alpine の最新鋭テスト機を、ご紹介致します。



Photo 1 新築完成したフィルムテストセンター(枚方)

テスト機は、単層成膜システム及び三層成膜システムの、両系列が設置され、各種フィルムの高速成形、高品質成膜テストが可能で、国内では規模内容において、トップクラスのインフレーションフィルム成膜装置と自負しております。

単層フィルムライン、HS65-IBC/PEAC-AR17-WDP 16型の特徴は、バブル内外冷却機構 (IBC-PEAC) による高速成膜が可能で、生産能力を高めることに

より、一般的には次のような効果が期待できます。イ) 生産量の増大、ロ) 生産コストの低減、ハ) 生産高人件費比率の減少 (人件費の削減)、ニ) 短納期への対応、ホ) 稼働時間の短縮等、プラスチック原料の、HDPE 極薄バランスフィルム成形では、最大 150m/min の高速成膜が可能で、国内機に比べ約 2 倍の生産量を得る事もできます。生産量が 2 倍近くアップする、高性能装置「IBC/PEAC」内外冷却システムは、Alpine 社が数年前に開発し、改良が加えられ、欧米では相当数の実績があり、この度、国内に導入することにより、ハイサイクル化に大いに貢献できるものと考えている。

IBC/PEAC は、従来のエアリングのみによる外冷方式と比べ、バブル内部の可塑部分を冷却する為に多段の冷却タワーを経由した冷却空気を直接チューブ内面に吹き出させ、内圧をかけると同時に内部冷却を行い温度上昇したバブル内の滞留空気を排出させ、又外部から

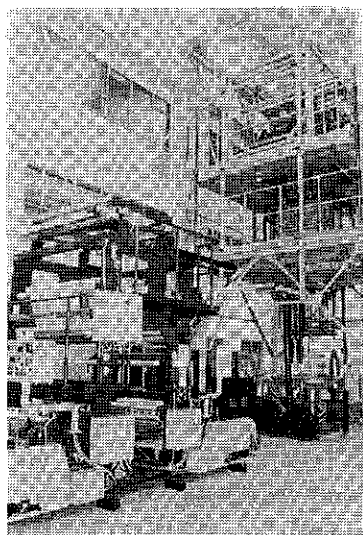


Photo 2 単層フィルムテストライン

* ホソカワミクロン株式会社インターナショナル事業部
(〒573 枚方市招提田近 1-9)
Tel. (0720) 56-6751

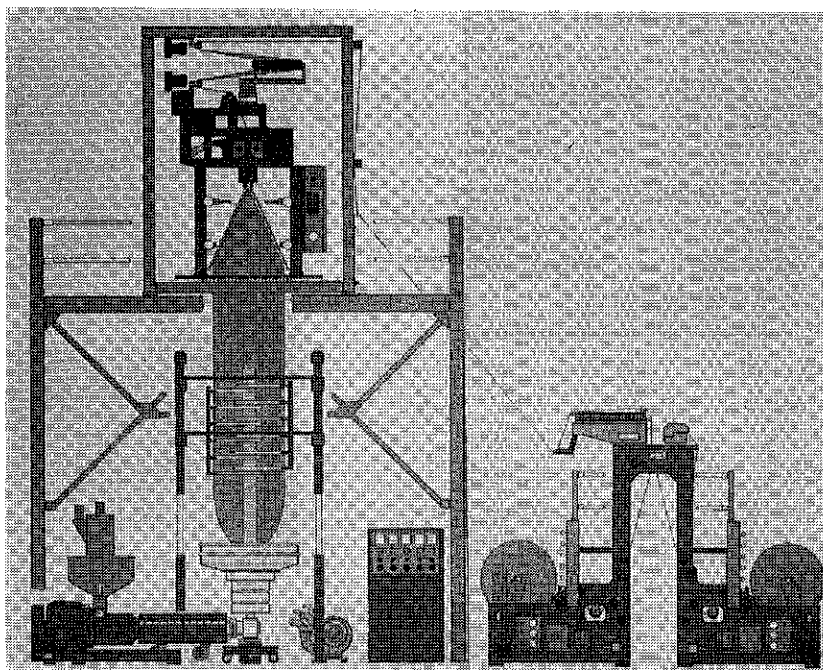


Fig. 1 単層フィルム成膜ライン HS65-IBC/PEAC-AR17-WDP16型

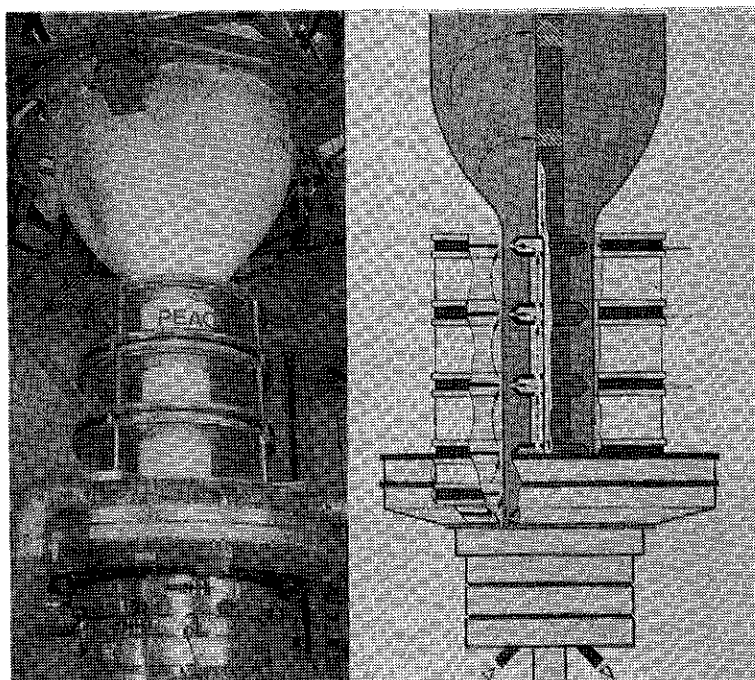


Fig. 2 IBC/PEAC バブル内外冷却システム

は、PE AC 装置により空気外圧冷却を行い、内外空気でチューブをはさみ込む事により、超ロングネット方式 (HDPE) での、フィルム成膜を可能にし、100m/min を超える高速成形を実現しました。

次に、三層フィルムラインは、HS50/50/50R-IBC/PEAC-AZ16型で、3台の押出機を回転テーブル上に乗せて稼働させ、各々同種の原料を押出し、ダイ内接着による、一種三層、又は異種原料による二種三層、三種三層の高機能多層フィルム成形が可能です。

多様化するフィルム物体への対応、新たな物性付与による新用途開発等を目的として、多層フィルムの実用化が更に進むものと予想され、今後に期待されますが、現在の所、社内での充分なテストデータ取りに、時間とテクニックが必要な為、忍耐強く進めて行きたいと思っています。いずれにせよ、IBC/PEACは、HDPEのみならず LDPE、L-LDPE、又多層フィルムの加工技術にも一大変化をもたらした、素晴らしい技術です。

最後に、このフィルムテストセンターをフルに活用し、現在フィルム業界で懸案となっている、システムの

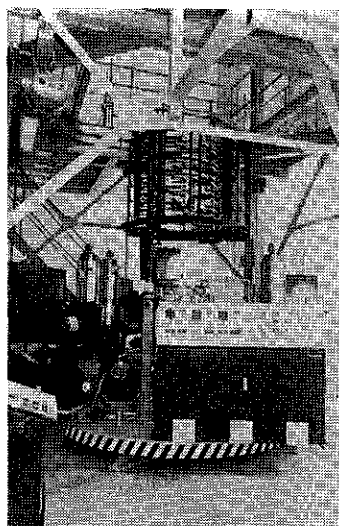


Photo 3 三層フィルム成膜ライン

自動化、高速化、高機能フィルムの生産といった課題の解決に寄与していきたいと考えています。

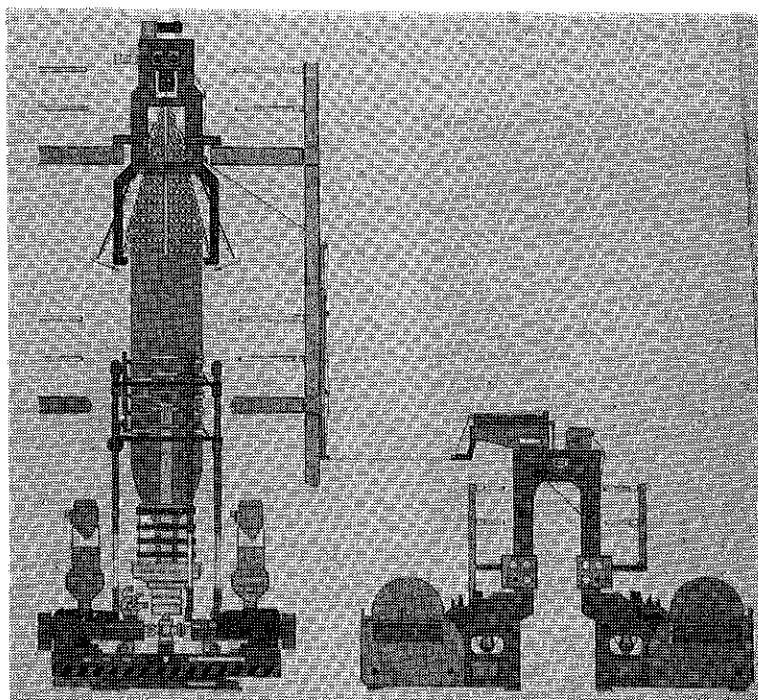


Fig. 3 三層フィルム成膜ライン HS50/50/50R-IBC/PEAC-AZ16型

ホソカワ ニュース

○ホソカワパウダエンジニアリング㈱の設立

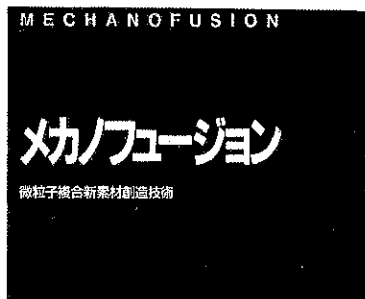
昭和63年12月、従来より当社の開発室で手がけてきた粉体処理関連事業をさらに発展拡大させるために、ホソカワパウダエンジニアリング株式会社（京都府八幡市）が設立されました。

○フランス フィルテックス クリスウエル社のグループ加入

平成元年1月、海外関係会社の統括本部であるホソカワミクロン インターナショナル INC（ニューヨーク）は高温用ガラスバッグで著名なフランスのフィルテックス クリスウエル社を新たにグループに加えました。

○技術書「メカノフュージョン」の出版

平成元年6月、当社の粉体工学研究所から、最新の先端の粉体技術として注目を集めている「メカノフュージョン」について、わかりやすく解説した技術書が出版されました。本書は全体で5章から成り、メカノフュージョンを中心に書かれたものでありますが、粉体工学全般の入門書としても役立つよう工夫されています。

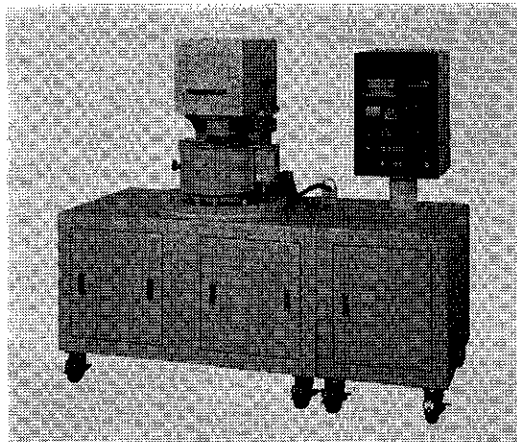


○大阪証券取引所市場第2部へ上場

当社株式は関係官庁ならびに大阪証券取引所のご承認を得て、平成元年6月1日より大阪証券取引所市場第2部へ上場いたしました。また、資本金が19億5,540万円から86億4,180万円に増資されました。

○高温超電導体用超微粒子加工システムの開発

平成元年6月、当社は新素材の開発を支える「メカノフュージョン」技術を応用して高品質の高温超電導体物質を再現性よく効率的に合成できる超微粒子加工システム

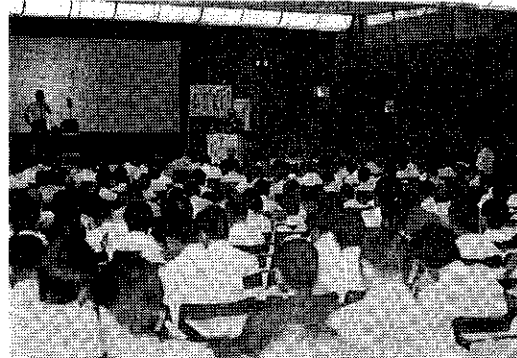


を開発いたしました。同システムはイットリウム系、ビスマス系などの分野に適用することができ、超電導の研究機関向け設備として使いやすく、コンパクトに設計されています。

○粉体工学に関する講演討論会の開催

平成元年8月23日、粉体技術談話会主催の「第23回粉体工学に関する講演討論会」が大阪科学技術センターで250名参加のもとに盛大に開かれました。

今回は新素材製造プロセスにおける粉体工学をメインテーマとして熱気あふれる講演と討論が進められました。特に、超電導材料、アモルファス微粒子、メカニカルロイニングなどの最先端製造技術および応用について、その成果が発表され注目を集めました。



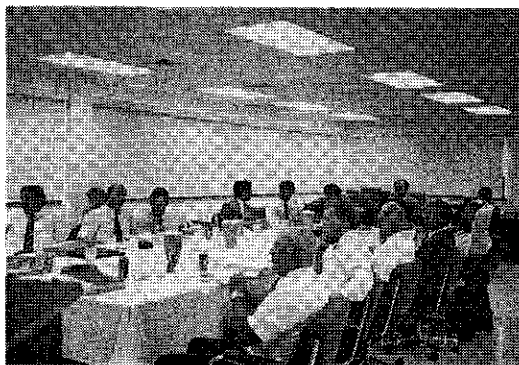
○'89台北国際化学工業展へ出展

平成元年8月25日から30日までの6日間、台北市において上記展示会が開催されました。当社は台湾における代理店、源祥貿易股份有限公司の協力を得て、粉砕機 ACM パルベライザ、フェザミル、乾燥機ナウタミキサ（リアクタ）NXV 型などを出展し盛況でありました。

○第7回国際 R & D 会議の開催

平成元年9月11日から14日までの4日間、ホソカワグループの第7回国際 R & D 会議が米国ニュージャージー州のサミット市で開催されました。同会議には海外10カ国から68名、日本側からは社長以下8名が参加し、グループ全体にわたる研究開発の諸問題について詳細な報告と白熱した討議が行われました。

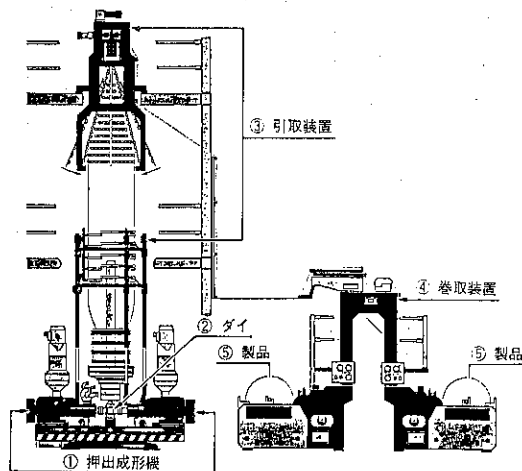
なお、同市にあるホソカワミクロン（旧マイクロパル社）では米国における技術開発の拠点として大規模なテクニカルセンターを新設いたしました。



○プラスチックのフィルムテストセンター建設

平成元年10月、当社はホソカワグループのアルビネ社（西独）が開発したポリエチレンフィルム成形システムを国内で販売するために、枚方事業所内に装置のテストセンターを新設し、ユーザーが実際に稼働テストをできるようにいたしました。

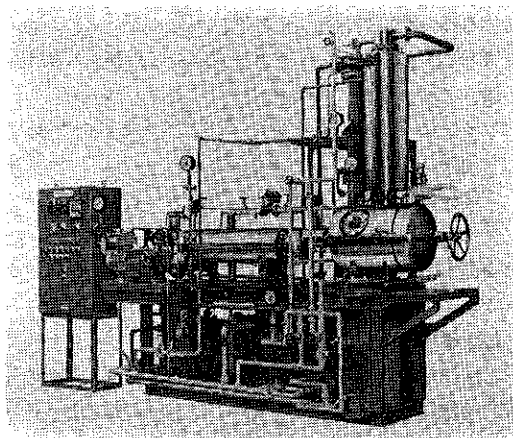
同システムはポリエチレン樹脂の原料を溶融し、円筒形のフィルム状に押出して成形するものです。



フィルム成形システム

○クラックスシステムの製造・販売開始

平成元年11月、当社はオリエント化学工業株式会社から原液を溶剤と粉体とに分離・回収できる瞬間真空乾燥装置「クラックスシステム」の工業所有権、製造・販売権を取得いたしました。同システムは溶液またはスラリー状の原液を一工程で連続的に揮発成分（溶剤）と非揮発成分（粉体）とに瞬時に分離し、それぞれ高い回収率を得ることができます。



○'89化学プラントショーへ出展

上記展示会が（社）化学工学協会、（社）日本能率協会の共催により平成元年11月6日から10日までの5日間、東京国際見本市会場で開催されました。当社は“パウダーテクノロジーのホソカワ”、“世界のホソカワ”をテーマのもとに、高温超電導体用超微粒子加工システムやクラックスシステムの新品をはじめ、各種測定機、混合機、供給機および粉体処理システムのパネルなどを多数出品いたしました。また、隣接の關イトマンエンジニアリングの小間ではロートプレックスほかのアルビネ製品が展示されました。会期中の当社小間への来場者数は



1,700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。

展示機器

新製品 高温超電導体用
超微粒子加工システム（メカノフュージョン技術応用）

新製品 瞬間真空乾燥装置 クラックスシステム
粒子帯電量分布測定装置

イースパートアナライザ
浸透速度測定装置 ペネトアナライザ
粉体特性測定機 パウダテスタ
吊り下げ式粉体層付着力測定機

コヒテスタ
湿式篩分機 ミクロンウオシープ
混合機 ラボミキサ
供給機 ミニテابلフィーダ
供給機 マイクロフィーダ

“粉砕”誌投稿規定抜萃

1. 原稿の種類

1. 1 研究報告
1. 2 技術報告
1. 3 総説（解説および講義も含む）
1. 4 参考資料
1. 5 文献紹介
1. 6 随筆
1. 7 その他

2. 原稿の編集

1) 研究報告および技術報告につきましては査読委員の査読結果に従って訂正を求めることがありますので御協力下さい。

2) 原則として年1回発行します。

3) 抜刷を御希望の場合は編集事務局へ御連絡下さい。実費にてお願いいたします。

4) 掲載済みの原稿は返却いたします。

5) 掲載しました原稿に対しては若干の稿料を送らせていただきます。ただし、研究報告および技術報告は原則として抜刷100部贈呈し、稿料は支払いません。

◎連絡先

〒573 枚方市招提田近1丁目9番地

ホソカワミクロン株式会社 技術開発センター

“粉砕”編集事務局宛 (Tel 0720-55-2220)

原稿募集

“粉砕”誌の原稿を募集いたします。粉体工学に関係する研究報告、技術報告、総説、参考資料、文献紹介、随筆など特徴ある記事をふるって御投稿されるようお願いします。ご一報いただきましたら、原稿用紙をお送りいたします。

次号発行予定 平成3年2月末日

原稿締切 平成2年8月末日

編集後記

* 昨年8月大阪科学技術センターで開催された粉体技術談話会主催「第23回粉体工学に関する講演討論会」の内容を本誌の特集として掲載いたしました。

* 今回は、新素材、特に超電導材料、アモルファス材料、メカニカルアロイング等の最先端技術について、その理論的な面および応用面から研究成果が興味深く講演された。250名を超える人の熱気から新素材に寄せられる関心の深さを見る思いがした。

* 本年4月1日より9月30日まで大阪で「国際花と緑の博覧会」が世界78ヶ国の参加のもと開かれる。

* 人間は自然と資源を利用し、思うままに浪費してきた。技術文明が万能だと信じ、心の豊かさを忘れた営みが、自然を傷つけ、地球規模の環境破壊をもたらした。21世紀への入口に立って、自然や生命について考えるよいチャンスではなからうか。

(F. N)

“粉 砕” No. 34 1990年

平成2年4月2日 印刷

平成2年4月10日 発行

編集発行責任者 横山 藤 平

発行所

ホソカワミクロン株式会社

粉体工学研究所

大阪府枚方市招提田近1丁目9

印刷所

ナニワ印刷株式会社

大阪市北区天満1丁目9-19

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



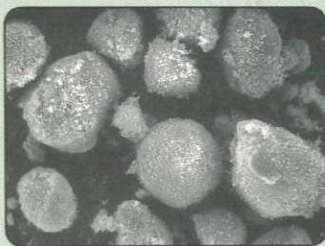
世界の粉体 技術を融合

グローバルな
ネットワーク

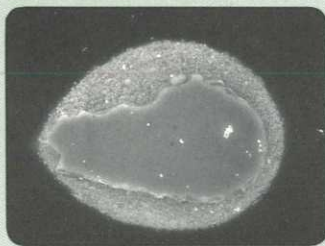
新素材の未来を拓く“メカノフュージョンシステム”

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。

メカノフュージョン処理の応用例



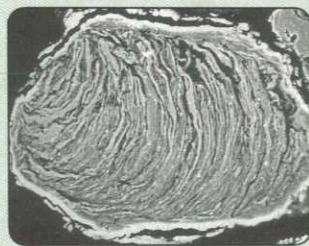
粒子表面



断面

金属とセラミックスとの複合粒子

母粒子：金属粒子(SUS)平均10 μ m
表面粒子：セラミックス粒子(ZrO₂)平均0.3 μ m



断面

AlとNiとの複合粒子(約50 μ m)

白く見える部分：Ni
黒く見える部分：Al

テストをご希望の際はご相談下さい。〈雰囲気変換型(10⁻⁵ Torr 真空度で処理可能)メカノフュージョンシステムも
設置いたしております。〉



ホソカワミクロン株式会社

本社 大阪市中央区本町3丁目5番7号 〒541 ☎(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 ☎(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 ☎(03) 986-8661 ・FAX(03) 986-8854
(サンシャイン60)