

新 碎

THE MICROMERITICS

No. 35 1991

ホソカワミクロン 株式会社
粉体工学研究所

【巻頭言】	粉体技術と粉体工学……………	姫路工業大学	大島 敏男………… (2)
【研究報告】	メカノケミカル反応を利用した $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 系 半導性微粒子の調製……………	京都工芸繊維大学	塩見 治久………… (4) 中村 雅彦 木村 隆俊
【研究報告】	LDV による粒子の微小振動の検出法……………	北海道大学	中島 耀二………… (11)
	—微粒子の粒径と帯電量の測定を目的にして—	北海道工業大学	佐藤 孝
【技術報告】	高速回転攪拌翼による寒水石の微粉碎……………	東北大学	斎藤 文良………… (21)
	—攪拌翼形状と粉碎助剤の効果—	横浜国立大学	上和野満雄
【技術資料】	“クラックス・システム” 超微粉製造及び粒子表面処理への応用について	ホソカワミクロン	前川 義裕………… (32)
【技術資料】	減圧下での遠心力分級……………	関西大学	青木 功………… (39) 松山 卓蔵
【参考資料】	発表論文数から見た、各国の空気輸送の 研究活動の比較……………	大阪産業大学	森川 敬信………… (45)
【技術資料】	E-SPART アナライザによる帯電量測定に …… 及ぼす空気吸引量と印加電圧の影響	ホソカワミクロン	彼谷 憲美………… (48) 辻本 広行
【総 説】	多孔性媒体内の有効物質移動係数推定…………… —格子モデルによるアプローチ—	京都大学	今駒 博信………… (55) 岡崎 守男 N. A. Vrettos
【総 説】	媒体ミルによる液中粉碎とそれに伴う諸現象…	名古屋大学	横山 豊和………… (72) 神保 元二

＜特集＞ 新素材製造プロセスにおける粉体工学

微粒子の機械的複合化プロセスにおける

メカノケミカル現象……………	慶応義塾大学	仙名 保………… (83)
----------------	--------	---------------

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	横山 藤平………… (91)
—その機能と適用—		

超電導材料製造における粉体工学……………	工業技術院 名古屋工業技術試験所	淡野 正信………… (97)
----------------------	---------------------	----------------

電子写真用トナーにおける粉体工学……………	日本工業大学	轡田 昇………… (109)
-----------------------	--------	----------------

粉体複合化におけるマイクロカプセル化技術…	工業技術院 大阪工業技術試験所	中原 佳子………… (134)
-----------------------	--------------------	-----------------

【総 説】 グルコマンナンの特性とその利用…………… 山 形 大 学 高坂 彬夫……(140)

【新製品紹介】 高圧縮ローラーミル・エコプレックスによる
微粉砕…………… ホソカワミクロン 豊立 勝二……(146)

【新製品紹介】 クリーンラックユニット…………… ホソカワミクロン 環境システム
事業本部……………(152)

ホソカワニュース……………(153)

特許一言メモ 特許の電子出願発足 (No. 114)……(31) 特許の書類出願 (No. 115)……(44) 大きく改正さ
れた特許明細書の書き方 (No. 116)……(44) 公開特許公報英文抄録誌 (No. 117)……(47)

サービスマークの保護 (No. 118)……(54) 外国公報類への受入れ印廃止 (No. 119)……(90)

特許情報のFタームについて (No. 120)……(96) CO-ROM の特許情報 (No. 121)……(145)

Original Reports:

- Preparation of Semiconductive $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$
Fine Powder by Mechano-Chemical Reaction ……………F. Shiomi …… (4)
M. Nakamura
T. Kimura
- A method for Detecting Small Vibration of Particle by LDV
—Aiming at particle size and its electrostatic charge measurement—Y. Nakajima …… (11)
T. Sato
- Dry Grinding of Calcite by a Impeller Rotating at
High Speed in a Flat -bottom- baffled Vessel
—Effects of impeller shapes and grinding aids—……………F. Saltow …… (21)
M. Kamiwano
- Particle Size Classification by a Centrifugal Air
Classifier under Reduced Pressure……………I. Aoki …… (39)
T. Matsuyama

【表 紙】 高圧縮ローラミル・エコプレックスシステムのテスト装置 (ECP-310型)
(関連記事を146頁に掲載いたしておりますので参照下さい)

粉体技術と粉体工学



大島 敏男*
Toshio Oshima

ホソカワミクロン社は今年で創業75周年を迎えるとのことである。細工鉄工所として創業以来、常にその時代の技術の先端を行くことを目指して、激動の昭和期にめざましい進展を重ね、今日の世界に飛躍する企業に発展されたことに心よりお慶びを申し上げる。

この間、昭和32年に創刊され年1回欠かさず刊行されてきた“粉砕”誌も、回を重ねて今回が35号になる。会社の歴史のほぼ半分に相当する年月を、本誌の刊行を通じて粉体工学の発展に寄与されてきたことに敬意を表する。粉体工学会の前身の粉体工学研究会は前年の昭和31年に発足していたが、会誌“粉体工学”は本年度で第28巻である。また関係学協会が共催して年1回開催されている“粉体に関する討論会”が本年度で第29回であることから考えて、粉体についての研究が組織的に行われるようになる以前から“粉砕”誌は刊行されていたわけで、35年という年月は粉体工学にとって大変な重みがある。筆者が“粉砕”誌の存在を知ったのは粉体工学にかかわるようになる以前からで、当時はその専門的な内容はよく分からないままに、企業が出版される技術誌として自社技術の紹介にとどまらず、粉体に関するオリジナル論文や解説記事などを盛り込んだ立派なものだという印象はもっていた。その後、粉体工学の研究に携わるようになって、学会誌とは一味違う、現場技術者にも親しみの持てる内容を目指した編集方針である本誌の意義を改めて感じている。

* 姫路工業大学工学部産業機械工学科 教授
(〒671-22 姫路市書写2167)
Tel. (0792) 66-1661

35年の間には科学技術の発展はめざましく、各種生産品にたいしても高品質・高精度化が要求されるようになってきた。粉体の分野でも同様で、素材としての機能性の他に微細化と粒径分布に対する要求はますます高度なものになり、これに対応して粉体技術も向上している。どの分野でも技術の向上とともに新たな要求が生まれ、これによってさらに技術の進歩が促される。半導体産業における集積回路の集積度の変遷などは、数字として表れる技術発達過程の代表的なものであろう。この急速な発展を支えてきたのは、製造環境の無塵化をはかるクリーンルームの技術であり、粉体工学の寄与するところは大きい。

技術の発展が研究の進歩と相俟っているのは当然のことで、本誌が発刊された頃からようやく軌道に乗り始めた粉体工学の研究も、昨年には700人も参加者が世界各地から集まって“粉体工学世界会議”が開催されるまで活発化している。粉体の基礎的特性や、貯蔵・輸送、粉碎、分級、混合、機械的分離などの単位操作、微粉体の製造、粒子設計、反応装置と、その対象も粉体にかかわるすべての分野にわたり、研究の広がりがかがわれる。このような研究の広がりには当然内容の充実とつながり、各種の機能性粉体・微粒子の作製、単位操作の高効率化、新プロセスの開発などの成果となって表れている。

一方、気体や液体と違って粉体の取扱いは経験に頼らざるを得ない面が多く残っている。筆者は昨年まで粉体工学会の粉体力学物性グループ会の世話人として、主に物性の測定に基づく粉体特性の解明と、粉体プロセスにおける粉体の挙動と物性の関係について、グループの

方々と検討を重ねてきた。粉体力学物性は粉体のパルクハンドリングにおいてその挙動を支配する基礎的特性である。したがって、これについての研究は古くから手掛けられており、10年程前には国内でも新しい測定装置の開発や試験方法の研究が盛んに行われ着実な進歩を遂げてきた。しかし、同じ特性を測るのに装置が異なると結果が違うなど、問題点も多く残されている。なかでも、粉体力学物性の測定結果や流動性の評価法が実際の粉体操作に適用される例が極めて少ないことが問題である。流動性の指標として定性的に用いられることは多いが、測定値を設計データとして直接使用しているのはジェニケの方法による貯槽設計だけである。このような背景があつて最近では力学物性そのものの研究は非常に少なくなっているが、この問題が解決されたからではなく、依然として粉体操作に携わる方からの的確な物性評価を望む声は多い。ただ、残念なことにくら厳密な考察と慎重な測定を行って得た結果より、時には人間の手による感触の方が役立つ場合もあり、このあたりが粉体の研究の難しさの一つであり、また力不足を痛感するところでもある。

最近では、粉体層内の挙動をコンピューターを用いて解析する手法も盛んになっている。この場合にもデータとして用いる物性値に正確な値が必要であり、解析方法の妥当性と併せて粉体の挙動が的確に考察できるようになることが切望される。粉体技術の発展に粉体工学の研究が十分に役割を果たすためには、感触だけでは評価できないものを掴み取るための、さらなる研究の進展が必要である。

メカノケミカル反応を利用した $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 系 半導性微粒子の調製

Preparation of Semiconductive $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ Fine Powder by
Mechano-Chemical Reaction

塩見 治久* 中村 雅彦* 木村 隆俊*
Haruhisa Shiomi Masahiko Nakamura Takatoshi Kimura

Abstract

The semiconductive glass composite having the dispersed semiconductive fine SnO_2 particles doped with Sb in glass matrix is one of promising materials for the electric parts, such as IC-thick film resistor, semiconductive glaze for high tension insulator, etc., in near future. In this composite materials, electrical conduction is developed through the three dimensional path formed by the mutual connection among the high conductive solution layer in the vicinity of the surface of each SnO_2 fine particle remaining in the glass matrix.

From the technological view points of an easy and a stable fabrication controls of electrical properties and chemical durability, it is quite desirable to produce such composites that have homogeneous dispersion of the semiconductive fine particles in the matrix giving uniform three dimensional network formation of an electrical conduction path.

As the semiconductive SnO_2 powder doped with Sb is usually prepared by firing the mixture of SnO_2 and Sb_2O_3 powders at high temperature, even if very fine starting material powders are used, it is quite difficult to obtain semiconductive fine particles owing to a grain growth during firing. In order to satisfy the above requirement, the preparation of semiconductive fine powder was undertaken by mechano-chemical reaction during ball-milling of SnO_2 and Sb_2O_3 powder mixture aiming at a technological feasibility.

In the present investigation, the effects of crystallinity of starting host oxide (SnO_2) particles and milling atmospheres on electrical conductivity of ball-milled powder were discussed. The characterization of ball-milled powder was carried out by BET specific surface area measurement, X-ray powder diffraction, X-ray photo-spectroscopy, SEM observation and DC electrical resistance measurement.

著者摘録

近年メカノフュージョン等、機能性複合粉体の合成法として注目を集めているメカノケミカル反応を利用した $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 系半導性微粒子の調製を試みた。試料粉末の調製は不純物混入の少ない部分安定化ジル

* 京都工芸繊維大学工学部物質工学科
(〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)
Tel. (075) 791-3211 (内線 527)

コニア製ポット及びボールを用いて行い、処理粉末の電気伝導度に及ぼす SnO_2 出発原料の結晶度及び Sb_2O_3 の酸化反応による Sb_2O_4 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$) 生成の影響について検討した。

ボールミル処理粉の電気伝導度は、処理時間と共に著しく増加し、この電気伝導度の増加は、 SnO_2 中への Sb_2O_3 の酸化反応によって生成した Sb_2O_4 中の Sb^{5+} の固溶反応によることが実験的に確認できた。又、この固溶反応の起こり易さは SnO_2 出発原料の結晶度に大きく関係しており、結晶度の高い SnO_2 の方が固溶反応が起こり易く電気伝導度の増加が大きいことが確認できた。

1. 緒 言

ガラスマトリックス中に Sb を固溶した SnO_2 微粒子が分散した半導性ガラス複合体は、例えば、IC 厚膜抵抗体、超高压送電用碍子釉等の電子部品として将来的に種々の応用が期待できる材料である。この複合体では、焼成中に半導性 SnO_2 粒子がガラスマトリックス中に溶解することにより SnO_2 微粒子表面近傍に形成される高電気伝導性の溶解層の相互接触により形成される三次元的電気伝導経路を通して電気伝導現象が発現すると考えられる^{1)~4)}。従って、この半導性ガラス複合体の製造上の再現性をも含めた電気的特性の制御及び長期にわたる汚損環境下での化学的耐久性の向上のためには、できるだけ微細な半導性粒子がガラスマトリックス中に均一に分散し、均質な電気伝導経路を形成する複合体を作成することが必要となる。しかし、これら複合体の電気伝導成分として使用される半導性 SnO_2 粒子は、 SnO_2 及び Sb_2O_3 (又は Sb_2O_5) の混合粉を高温で焼成し、熱的固相拡散により SnO_2 粒子中へ Sb を固溶させることにより調製される場合が多く、出発原料として微細な粒子を用いても焼成中に起こる粒子成長のために上記の目的を満足できるような微粒子を得ることは困難な場合が多い。

これらの問題を解決するために、液相法^{5),6)}、気相法⁷⁾ 等種々の方法による微粒子の合成に関する研究が多数行われているが、本研究では、機能性複合粉体の合成法として注目を集めている乾式ボールミル粉碎中に起こるメカノケミカル反応を利用した SnO_2 - Sb_2O_3 系半導性微粒子の調製を試み、ホスト粒子である SnO_2 出発原料の結晶粒径及びボールミル処理中に起こる Sb_2O_3 の酸化反応がボールミル処理粉末の電気伝導度に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料粉末の調製

ホスト粒子 (SnO_2) の結晶度がボールミル処理粉の電気伝導度に及ぼす影響を検討するために、比表面積が 152.3 及び $11.7\text{m}^2/\text{g}$ の 2 種類の SnO_2 (以後、前者を SnO_2 -“A”、後者を SnO_2 -“B”と呼ぶ) 及び比表面積が

$5.5\text{m}^2/\text{g}$ の Sb_2O_3 (特級試薬) を出発原料として使用し試料粉末を調製した。ボールミル処理には、ポット及びボールからの不純物の混入を避けるために部分安定化ジルコニア製ポット (内容積 450cm^3) 及びポットと同素材のボール (直径 1cm , 115 個) を採用した。粉末配合率は、 $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3=95/5$ (wt%) 一定とし、粉末充填量は 9g とした。この場合、ポット内雰囲気は大気とした。ボールミル処理は、 57r.p.m. で、1 日間、2 日間、3 日間、4 日間、6 日間及び 8 日間行い、各ボールミル処理時間毎に 1g の試料粉末を採取した。

又、ボールミル処理中に起こる Sb_2O_3 の酸化反応が、 SnO_2 及び Sb_2O_3 混合粉の処理後の電気伝導度に及ぼす影響を検討するために、上記配合組成及び重量の混合粉をボールと共にポットに充填した後、グローブボックス内でポット内部の空気を高純度 N_2 ガス (純度 99.99%)、あるいは O_2 ガス (純度 99.5%) で置換した後蓋をし、同一条件でボールミル処理を行い試料粉末を得た。この場合、 SnO_2 出発原料としては SnO_2 -“B”を用いた。なお、比較のため、 SnO_2 及び Sb_2O_3 単味も同一条件でボールミル処理を行った。

2.2 ボールミル処理粉末の評価

2.2.1 粒子凝集状態の評価

ボールミル処理時間の試料粉末の粒子凝集状態に及ぼす影響を検討するために、 SnO_2 -“A”、“B”及び Sb_2O_3 単味ボールミル処理粉に対して N_2 ガス吸着による B.E. T. 一点法により比表面積の測定を行った。又、ボールミル処理中に発生する機械的応力下での粒子の表面構造及び凝集状態の変化を検討するために、 Sb_2O_3 を $5\text{wt}\%$ 添加しボールミル処理した SnO_2 -“A”及び SnO_2 -“B”に対して、表面に導電性被膜を施さずに加速電圧 20kV で SEM 観察を行った。

2.2.2 粉末 X 線回折分析

ボールミル処理中に発生する機械的応力による試料粉末の結晶度の変化の程度を検討するために、各試料粉末に対して、 35kV , 14mA で発生させた $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて粉末 X 線回折分析を行った。 SnO_2 に対しては、 (101) 面からの回折ピークを用いて半価幅の測定を行った。又、 Sb_2O_3 については結晶度の変化に加えて SnO_2 ホス

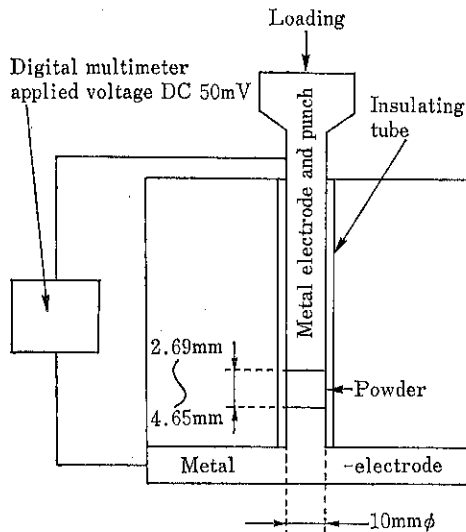


Fig. 1 Apparatus for a measurement of DC electrical conductivity of powder compact

ト粒子への Sb の固溶の可能性を検討するために、ボールミル処理中に起こる Sb_2O_3 の酸化反応による Sb_2O_4 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$) の生成に対するポット内雰囲気の影響についても調査し、 SnO_2 及び Sb_2O_3 混合粉の電気伝導度との関連性を検討した。

2.2.3 圧粉体の電気抵抗測定

各ボールミル処理粉に対して Fig. 1 に示した装置により圧粉体の電気抵抗を一軸加圧条件下で圧力の関数として測定した。エアバス中で一昼夜乾燥した各試料粉末を空気中の水分の影響を避けるためにグローブボックス内を乾燥 N_2 ガスで置換後、上下金属電極間に充填し、 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ から $1300\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲の9種の圧力で加圧した。電気抵抗の測定はデジタルマルチメーターを用い直流 50mV を印加し、各圧力で加圧後1分後の電気抵抗値を読みとり電気伝導度を算出した。なお、電気伝導度の測定値に対する空隙率の補正は、(1)式を用いて行い空隙を含まない固相の電気伝導度 (σ) を算出した³⁾。

$$\sigma = \sigma_m(1 + 0.5P)(1 - P) - \% \quad \dots(1)$$

但し、 $\sigma_m = L/(RS)$

ここで P , σ_m , L , S 及び R はそれぞれ空隙率、電気伝導度測定値、圧粉体の厚み、圧粉体の断面積及び電気抵抗測定値を表す。

2.2.4 光電子分光法による分析

ボールミル処理中に起こる SnO_2 粒子中への Sb の固溶現象を確認するために、 Sb_2O_3 を 5 wt% 添加した SnO_2 -“B”， Sb_2O_3 単体処理粉及び比較用試料として上

記混合粉を2日間ボールミル処理した後、 $1,100^\circ\text{C}$ で1時間焼成することにより熱的固相拡散により Sb を SnO_2 中に固溶させ半導体化した試料について光電子分光法により $\text{Sb}3d_{5/2}$ ピークのケミカルシフトを測定した。測定用試料は、各処理粉を $1,300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で約 $1 \times 1 \times 0.1(\text{cm})$ にプレス成形することにより作成した。測定は、12kV, 10mA で発生させた $\text{MgK}\alpha$ 線を用いて行い、結合エネルギーの補正は $\text{K}2p$ ピークを用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 比表面積測定結果

Fig. 2 にボールミル処理時間に対する SnO_2 -“A”，“B” 及び Sb_2O_3 粉末の比表面積の変化を示す。 SnO_2 -“A” ではボールミル処理と共に比表面積が減少することが確認できた。これは、ボールミル処理中の機械的応力及び粒子の接触部で局部的に発生する熱により結晶化及び/あるいは粒子の合体が促進されるためではないかと考えられる。一方、 SnO_2 -“B” では本実験範囲内では比表面積が粉砕時間に対して一定値を示すようになる粉砕限界は観察できず、比表面積はボールミル処理時間に対して徐々に増加することが確認できた。又、 Sb_2O_3 ではボールミル処理の初期段階で最大値を示し、その後、ボールミル処理時間と共に徐々に増加することが確認できた。しかし、ボールミル処理中半から後半にかけての比表面積の増加の程度は非常に小さく、ボールミル処理による粒子の微細化及び粒子の合体あるいは結晶化という相反する2つの現象が同時に進行していると考えられる。

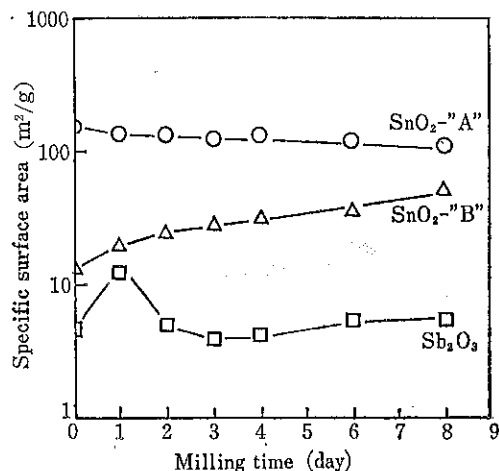


Fig. 2 Relationship between milling time and specific surface area of the powder ball-milled in the air atmosphere.

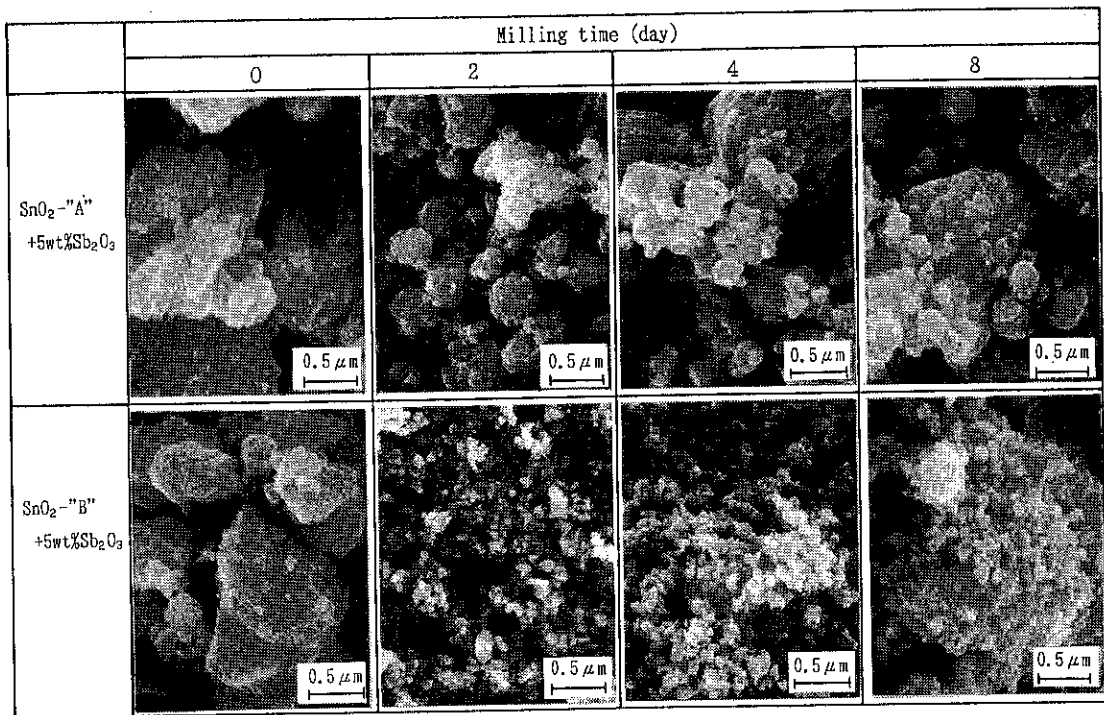


Fig. 3 SEM observation of disintegration and reaggregation of mixed powder of SnO₂ and Sb₂O₃ during ball-milling.

これらの挙動は後で詳述する粉末X線回折分析結果と良く一致していた。

3.2 SEM 観察結果

Fig. 3 にボールミル処理した SnO₂ 及び Sb₂O₃ 混合粉の SEM 観察結果を示す。SnO₂-“A”, SnO₂-“B” 共に出発原料は小さな一次粒子が凝集した構造よりなり、ボールミル処理初期段階で大きな凝集体はより小さな凝集体へと崩解することが確認できた。特に大きな凝集体から成る SnO₂-“B” ではほぼ一次粒子と等しい大きさまで粉砕されることが明確に観察された。しかし、ボールミル処理時間が長くなれば、これらの小さな凝集体は再び大きな凝集体へと再凝集することが観察された。これらの結果を考慮すれば、大きな凝集体の崩壊及び小さな凝集体の再凝集の繰り返しがボールミル処理中には起こっており、このために、ホスト粒子である SnO₂ とドーパント粒子である Sb₂O₃ との混合の均質化が起ると考えられる。

3.3 粉末X線回折分析結果

Fig. 4 に SnO₂ の (101) 格子面からの回折ピークの半価幅とボールミル処理時間の関係を示す。図中、縦軸は半価幅比を示し、 β_0 及び β は未処理粉及びボールミ

ル処理粉の半価幅を示す。SnO₂-“A” ではボールミル処理時間と共に半価幅が減少し、SnO₂-“B” では逆の傾向を示すことが確認できた。これらの結果より、前節で述べたように SnO₂-“A” ではボールミル処理による機械的応力及び局部的に発生する熱により結晶化及び/あ

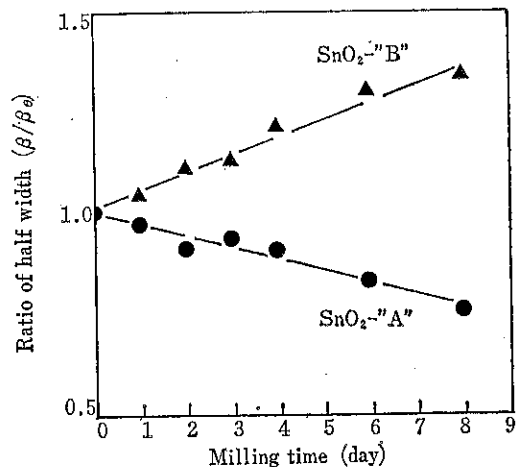


Fig. 4 Relationship between milling time and ratio of half width by powder X-ray diffraction method on SnO₂ powder ball-milled in the air atmosphere.

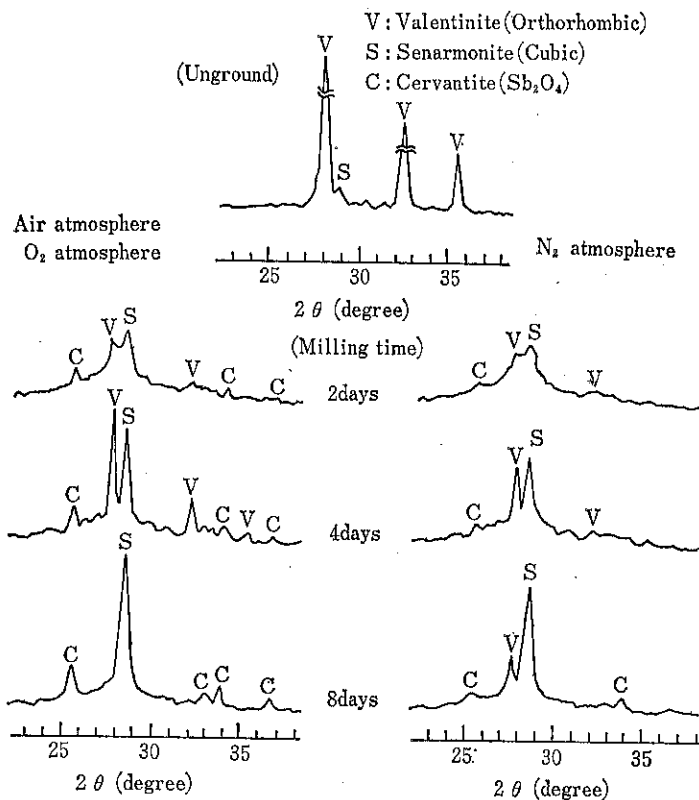


Fig. 5 The crystallographical changes of Sb_2O_3 powder during ball-milling in several atmospheres.

るいは粒子の合体が起こっていると考えられる。一方、 SnO_2 -“B”では機械的応力下での凝集粒子の崩壊及び／あるいは粒子表面での非晶質相の生成が優先的に起こっていると考えられる。

Fig. 5 にボールミル処理中に起こる Sb_2O_3 の結晶度の変化を示す。粉砕初期に Sb_2O_3 結晶は容易に崩壊し、その後、再び結晶化が起こり斜方晶 (Valentinite) から立方晶 (Senarmonite) へ転移することが確認できた。この転移はポット内雰囲気にかかわらず起こることが確認できたが、転移の速度は酸素を含有する雰囲気中で処理した場合の方が大きくなっている。このポット内雰囲気による転移速度の差の原因は現時点では不明である。又、酸素及び大気雰囲気中で処理した場合は、 Sb_2O_3 の酸化による Sb_2O_4 ($\text{Sb}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ (Cervantite)) の生成量が窒素雰囲気中で処理した場合より多いという顕著な差異が確認できた。この Sb_2O_4 の生成量の差がボールミル処理粉の電気伝導度の差に大きく影響していると考えられる。この点については以後、電気伝導度測定結果及び光電子分光分析の結果と合わせて考察する。

3.4 圧粉体の直流電気抵抗測定結果

Fig. 6 に異なる結晶度の SnO_2 出発原料を用いたボールミル処理粉の $1,300\text{kg}/\text{cm}^2$ で測定した圧粉体の電気伝導度 (σ : 空隙率補正済みの値) と処理時間の関係を示す。 SnO_2 -“A”単味では電気伝導度が処理時間と共に徐々に増加した。この増加はボールミル処理中に発生する機械的応力あるいは、熱による結晶化及び／あるいは粒子の合体により小さな粒子の連結構造を有する電気伝導経路が発達するために起こると思われる。一方、 SnO_2 -“B”単味では逆に処理時間と共に電気伝導度は減少した。これは前節で述べた大きな凝集体の崩壊及び／あるいは粒子表面での非晶質相の生成によると考えられる。なお、 Sb_2O_3 単味ではボールミル処理中に結晶度及び結晶系共に大きく変化するにもかかわらず、電気伝導度にはほとんど変化が認められなかった。また、 Sb_2O_3 を添加した場合には、 SnO_2 -“A”、“B”共に単味処理粉に比較してボールミル処理により電気伝導度は大きく増加した。この電気伝導度の著しい増加は、ボールミル処理中に起こる SnO_2 粒子中への Sb の固溶によるものと考え

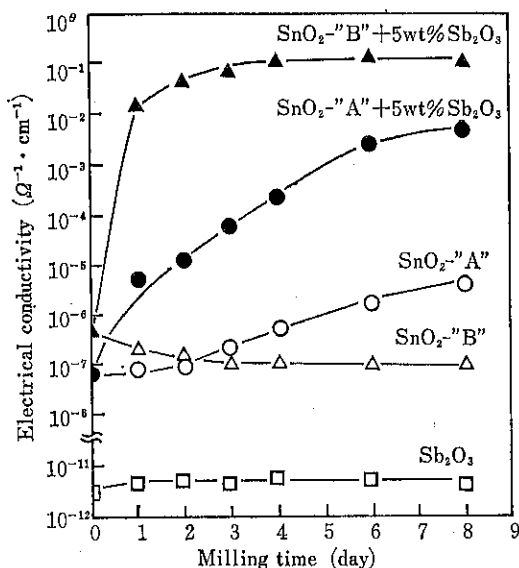


Fig. 6 The effect of the crystallinity of the SnO₂ starting material on a DC electrical conductivity(σ) of the powder ball-milled in the air atmosphere.

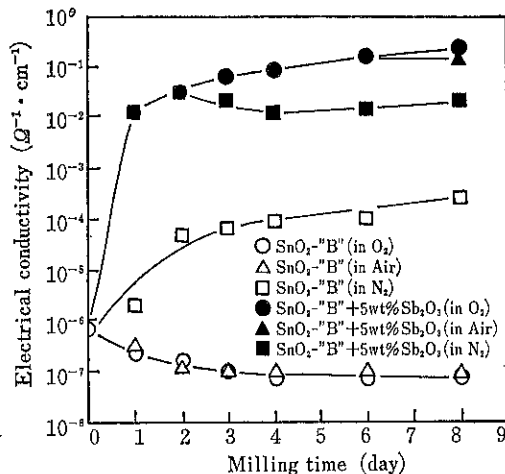


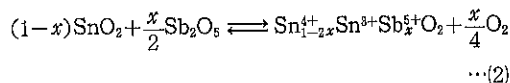
Fig. 7 The effect of the milling atmosphere on a DC electrical conductivity(σ) of the ball-milled powder.

られ、SnO₂ 粒子の結晶度の違いによる処理粉の電気伝導度の差異と考え合わせると、Sb の固溶反応は SnO₂ の結晶度が高い程起こり易いと考えられる。

Fig. 7 に SnO₂-“B” を出発原料としてポット内部の雰囲気を変化させて処理を行った場合の電気伝導度測定結果を示す。酸素及び大気雰囲気での単処理粉ではボ

ールミル処理時間と共に電気伝導度が減少したが、窒素雰囲気での処理粉では逆に電気伝導度は増加した。この酸素を含有する雰囲気中でのボールミル処理による電気伝導度の減少は、前述のような電気伝導経路の切断により起こると考えられ、窒素雰囲気下での処理による電気伝導度の増加は、ボールミル処理中に局部的に発生する熱の影響下で発現する窒素の還元作用により SnO₂ の不定比化が進行するために起こるのではないかと考えられる。一方、Sb₂O₃ を添加した場合は、窒素雰囲気では処理した場合より酸素及び大気雰囲気では処理した方が電気伝導度は高くなり、単処理粉のボールミル処理中の電気伝導度変化を差し引いて考えると、窒素雰囲気では処理した場合は、酸素を含有する雰囲気での処理に比較して Sb₂O₃ 添加の効果が非常に小さいことがわかる。

一般に、SnO₂ に熱的固相拡散により Sb が固溶する場合には Sb⁵⁺ として固溶し、次式の反応が起こると考えられる。



ここで、Sn³⁺ は SnO₂ 格子の正規の Sn 位置にある Sn で Sn 位置に置換固溶した Sb⁵⁺ と電気的バランスを保つために通常状態より 1 価分負に偏っており、 $\text{Sn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + e^-$ の反応により Sn³⁺ はドナーとして働くために、n 型半導体の性質を呈する。本実験で調製した試料粉末も、ゼーベック効果の検討より n 型半導体であることが確認でき、更に、ポット内雰囲気を変えたボールミル処理における電気伝導度の変化が前節で述べた Sb₂O₄(Sb₂O₃・Sb₂O₅) の生成量と相関があるという実験事実と考え合わせると、Sb は、ボールミル処理中に生成する Sb₂O₄ 中の Sb⁵⁺ として固溶し(2)式で示したような原子価制御による半導体化が進行していると考えられる。

3.5 光電子分光法による分析結果

Fig. 8 に光電子分光法により測定した Sb3d_{5/2} ピークのケミカルシフトとボールミル処理時間の関係を示す。図中、斜線を施した部分は、比較として測定した熱的固相拡散により SnO₂ 中に Sb を固溶させた試料についてのケミカルシフトの測定幅を表わす。Sb₂O₃ 単処理粉では前に述べたように、ボールミル処理中に Sb₂O₃ の酸化反応により Sb₂O₄ (Sb₂O₃・Sb₂O₅) が生成するにもかかわらず、処理時間に対しほとんどピークのシフトが確認できなかったが、SnO₂ との混合粉では処理時間と共に高エネルギー側にシフトし、熱的固相拡散により調製した試料の値へと近付いていくことが確認できた。

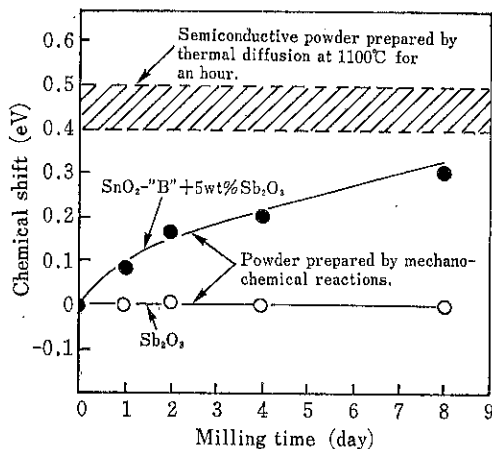


Fig. 8 Relationship between milling time and a chemical shift of $\text{Sb}3d_{5/2}$ peak by X-ray photo-spectroscopy on the powder ball-milled in the air atmosphere.

この結果より、混合粉のボールミル処理中に SnO_2 粒子と Sb_2O_3 粒子の衝突や摩擦による機械的応力及び粒子接触点に局部的に発生する熱の影響下で、 SnO_2 粒子中に Sb が固溶していくと考えられる。又、熱的固相拡散による SnO_2 中への Sb の固溶反応は前節で述べたように Sb^{5+} として起こるため、本実験での Sb の固溶反応も Sb^{5+} として起こると思われる。

4. 結 論

ボールミル処理粉末の電気伝導度の増加は、 SnO_2 粒子中への Sb の固溶により起こり、この固溶反応は結晶度の高い SnO_2 を用いたときの方が起こり易く、電気伝導度の増加も大きいことが実験的に確認できた。同時に、ボールミル処理粉が、熱的固相拡散により SnO_2 中に Sb を固溶させることにより調製した半導性 SnO_2 粒

子と同様 n 型半導体としての性質を呈する実験事実及び光電子分光法による分析結果より、 Sb はボールミル処理中に起こる Sb_2O_3 の酸化反応により生成する Sb_2O_4 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$) 中の Sb^{5+} として固溶するものと考えられる。

記 号

σ : 空隙率補正後の圧粉体の電気伝導度

σ_m : 圧粉体の電気伝導度測定値

P : 圧粉体の空隙率

L : 圧粉体の厚さ

S : 圧粉体の断面積

R : 圧粉体の電気抵抗測定値

β_0 : 未処理 SnO_2 の粉末 X 線回折による (101) 面回折ピーク半価幅

β : ボールミル処理した SnO_2 の粉末 X 線回折による (101) 面回折ピーク半価幅

引 用 文 献

- 1) 中村, 塩見, 奥田, 長野, 窯業協会誌, **93** [4] p. 170 (1985)
- 2) 中島, 中村, 長野, 荒川, 窯業協会誌, **95** [3] p. 365 (1987)
- 3) 中村, 神野, 長野, 荒川, 窯業協会誌, **95** [5] p. 562 (1987)
- 4) 中村, 衣田, 荒川, 材料, **37** [422] p.1326 (1989)
- 5) 中村, 大崎, 塩見, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** [4] p. 413 (1989)
- 6) 藤田, 平出, 松田, 光澤, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98** [9] p. 991 (1990)
- 7) 金, 吉沢, エアロゾル研究, **1** [1] p. 56 (1986)
- 8) R. E. Carter, W. L. Roth, General Electric Res. Lab. Tech. Inform. Ser., No. 63-RL-3479M, 6 (1963)

LDVによる粒子の微小振動の検出法

——微粒子の粒径と帯電量の測定を目的にして——

A method for detecting small vibration of particle by LDV
aiming at particle size and its electrostatic charge measurements

中 島 耀 二* 佐 藤 孝**
Yoji Nakajima Takashi Sato

Abstract

A mathematical consideration on an ideal LDV (or LDA) signal reveals that the phase and the amplitude of the light scattering particle vibrating sinusoidally within the interference fringes can be obtained from the Fourier integrals of the signal. Though real LDV signals are distorted, it is found empirically that the Hanning window is very effective to remove the effect of distortion. Hence the size and the electrostatic charge of a particle being excited in an AC electric field can be calculated from the Fourier analysis of the LDV signal. A computer simulation shows that the phase can be determined very accurately, say, within 0.1° error if necessary. The lower limit of the amplitude measurement is ca. $0.2 \mu\text{m}$ within a few percent relative error. Therefore the present method will provide a useful device for measuring the size and the charge of particles around $1 \mu\text{m}$ in diameter.

著 者 摘 録

交流電界中で振動する帯電微粒子の位相と振幅を検出するためにLDV（レーザ速度計）を利用した。LDV信号の処理法は従来のアナログ方式をとらず、数値的なFourier解析法を採用した。実際のLDV信号にHanning Windowをかけると、Fourier積分によってこの解析に適した情報が精度よく引き出せることがわかった。シミュレーションの結果によれば、位相測定の精度は非常に高く、誤差を 0.1° 以内に抑えることは困難でない。また振幅測定はフリンジ間隔の $\frac{1}{10}$ 程度まで可能で、その際の相対誤差は数%以内である。この方式を粒子の粒径と帯電量の測定に利用すれば、弱く帯電した直径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子でも計測可能である。

1. 緒 言

静電的な力学現象を粉体関連装置に利用する試みは古くからなされており、電気集塵機、静电塗装装置、電子

複写機、インクジェットプリンターなどのように既に実用化されている装置も少なくない。今後は微粉体の分離、分級、輸送、分散、混合、複合化などの目的にも静電力が利用できるものと考えている。そのような応用の可能性を検討するためには、まず微小粒子の荷電状態を知っておく必要がある。

個々の粒子の荷電量と粒子径を同時に測定できる装置として、ミリカンの装置のような粒子の定常的な運動を観測するもののほか、正弦波外力を作用させた時の粒子

* 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) 761-2111 (内線) 6591

** 北海道工業大学電気工学科
(〒060 札幌市西区手稲前田419-2)
Tel. (011) 681-2161

の振動運動を観測するものが古くから知られている。最近では後者の原理によって、LDV（レーザ速度計）を利用した粒子径測定装置が考案され¹⁾、それを応用した粒子径と帯電量の同時測定装置が実用化されている²⁾。その装置では 1kHz 程度の低周波音波を外力源に使用し、電子複写機用のトナー粒子の帯電量測定などに好成績を納めていると聞く。しかし、外力源として音波を使用すると、10kHz 程度の高周波外力を必要とする微小粒子の測定では外力の位相測定が困難になってくる。その点、外力源に交流電界を使用すると外力の位相測定は非常に正確にできる。ところがその場合には 5000V/cm 程度の強い交流電界を用いても数 μm 以下の微小粒子では振動振幅が小さく、粒子振動の計測が困難になる。

著者らは LDV 信号を直接波形解析する方法によって粒子の微小振動の位相と振幅を求め、それから粒子径と帯電量を同時に測定する装置を試作した³⁾。その装置では粒子の振動振幅が LDV のフリンジ間隔よりも大きい場合には精度のよい測定ができるが、その以下の微小振幅に対しては測定精度の低下や計数効率の著しい変動が見られ、微少帯電量の測定にはあまり適当な方法ではなかった。そこでフリンジ間隔の $1/40$ 程度の小さな振幅でも比較的精度のよい測定ができる新しい LDV 波形の処理法を考案したのでここに報告する。

2. 測定原理

2.1 基本原理

Fig. 1 のような平行平板電極に角周波数 ω の交流電圧を印加し、図の上方から一定速度の空気流に乗せた荷電粒子を流入させる。粒子はクーロン力により電界の方向に振動しながら下方に移動する。図のように x 軸を電界の方向にとり、電界強度を $E \sin(\omega t)$ とすると、粒子の x 方向の変位は次式で表す事ができる。

$$x = A \sin(\omega t - \phi) + x_0 \quad (1)$$

粒子変位の振幅 A および位相遅れ角 ϕ は (2)、(3) 式によって下記のパラメータ τ , Z に関連づけられる。

$$A = \frac{ZE}{\omega \sqrt{(\tau\omega)^2 + 1}} = \frac{ZE}{\omega} \sin \phi \quad (2)$$

$$\phi = \pi/2 + \tan^{-1}(\tau\omega) \quad (3)$$

ここで τ は粒子運動の緩和時間であって、粒子の密度 ρ 、半径 r 、空気粘度 η 、カニングガムの補正係数 C を用いて $2\rho r^2 C / 9\eta$ で定義される。また、 Z は粒子の易動度であり、粒子の荷電量を q とすれば $qC / 6\pi\eta r$ で表せる。したがって遅れ角 ϕ を測定すれば (3) 式から直ちに緩和時間 τ を求めることができ、また (2) 式から変位振

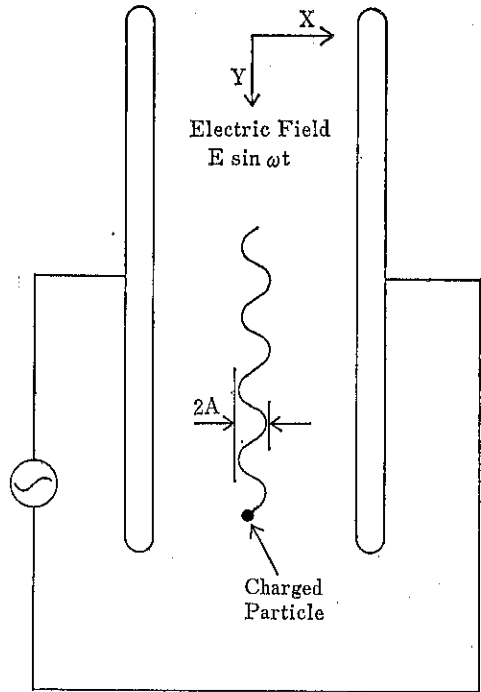


Fig. 1 : AC electric field exerting on charged particle

幅 A と ϕ の測定値を用いて帯電粒子の易動度 Z が計算できる。この2つの量の比 Z/τ は比電荷、つまり粒子単位質量当りの電荷である。もし粒子密度などが既知ならば τ から粒子半径 r を計算することができ、ついで Z から電荷量 q が求められる。

2.2 LDV信号

通常の LDV 装置ではビート信号の周波数を特殊な FM 復調器によって復調し、粒子の速度を検出している。しかし市販の処理装置はかなり高価であるし、この測定で要求されるような粒子の微小振動が正確に測定できるかどうか疑問である。そこでここでは LDV 信号をコンピュータでフーリエ解析し、必要な情報を得る方式をとる。この方式は通常のアナログ回路による復調方式に比較すると処理時間の点でかなり劣るが、きめの細かい複雑な処理が可能になるので悪条件の信号も処理できる可能性がある。

Roberds⁴⁾ は Fig. 2 に示したようなフリンジモードの LDV 光学系を回折理論によって詳しく解析し、受光レンズの像平面に置かれた光電子増倍管を流れる電流 i が次式で表せることを示した。

$$i \sim \exp\{-2(x^2 + y^2 + z^2\alpha^2/4)/b_0^2\} \times \{\cosh(2xz\alpha/b_0^2) + V_0 \cos(2\pi x/\delta)\} \quad (4) \text{脚注1)}$$

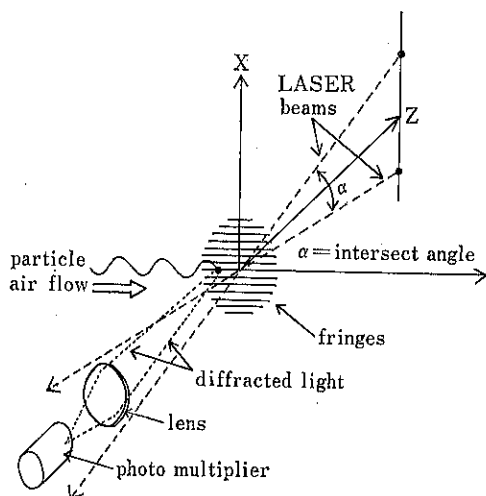


Fig. 2 : LDV optical system (fringe mode)

ここで α はレーザビームの交差角, b_0 は交差部でのビーム半径 (ビームウエスト半径), δ はフリンジ間隔でありレーザ光の波長を λ とすれば次式で表せる,

$$\delta = \lambda / 2 \sin (\alpha / 2) \quad (5)$$

また V_0 は粒子の大きさと光学系が関係する複雑な関数であるが, 粒子の位置 (x, y, z) は関係しない。一般に V_0 は数値積分によって求める必要があるが, もし粒子径がフリンジ間隔より十分小さい場合には V_0 はほぼ 1 と見なしてよい。なお, ビート信号のビジビリティには x と z 座標が関係し, それは $V_0 / \cosh (2xz\alpha/b_0^2)$ で与えられ, $x=0$ あるいは $z=0$ で最良になる。また (4) 式の比例係数には光学系の特性のほかに粒子径が強く関係する。このためトリガレベルを一定にした通常の LDV 測定装置では計数効率に強度な粒子径依存性が生じ, LDV で測定された位相遅れ角 ϕ の度数分布をそのまま粒子径分布に換算すると著しい歪みを生じてしまう。したがって, 粒子径分布も測定しようとするなら

ば, 計数効率の粒子径依存性を解明する必要があるので本報では扱わない。なお後述のように, 粒子の振動振幅も計数効率に若干影響するので帯電量分布を求める際にも補正を要する。

(4) 式は x に関して偶関数である。このことは x 方向の運動の正負を区別できないことを意味し, 結果的には帯電の符号を判別できないことになる。粒子の振動振幅が比較的大きい場合についての波形解析法では, フリンジ面を, 粒子を運搬する気流に対してわずかに傾けることによりこの問題を解決できた³⁾。これから述べるフーリエ解析法でも同様な手法がとれると考えているが, ここでは帯電量の極性が他の手段で判っているものと仮定して解析を進める。

2.3 LDV 信号の周波数解析

ここでは簡単のため (4) 式で $(x^2 + y^2 + z^2 \alpha^2 / 4) \ll b_0^2$ を仮定し, 粒子の振動中心は y 軸に沿って移動する場合を考察する。まず (1) 式を (4) 式に代入し, ペダスタル項を省略してビート成分だけを書けば,

$$i_b = B \cos \{k(A \sin (\omega t - \phi) + x_0)\} \quad (6)$$

となる。 B は光学系の特性や粒子径などで定まる定数, k はフリンジ波数 ($=2\pi/\delta$) である。(6) 式を数値計算してみると Fig. 3 のような波形が求められる。粒子の振幅 A がある程度大きければ図中の a~e 点のような特徴的なくびれ点が観測できる。それらは粒子の運動方向の逆転時刻に対応するので位相差 ϕ がわかる。またくびれ点とくびれ点の間のピーク数とそれらの時刻は, その間に移動した粒子の位置と振動の位相角の関係を与えるので, 粒子の振幅 A に関する情報が得られる。このような素朴な考えに基づいて A と ϕ を求めるのが前報³⁾ の方法である。しかし A が小さいとくびれ点が観測できずこの方法は利用できない。

そこで (6) 式をもう少し検討してみる。(6) 式で表わされ

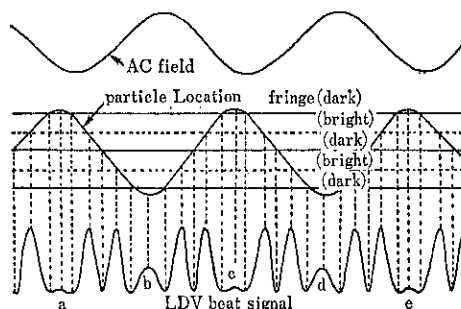


Fig. 3 : Ideal LDV signal

脚注 1) Roberds は受光器の光軸が z 軸上にある場合について (4) 式を導出しているが, 対称性を考慮するとレーザビームが受光器に直接入射しないように受光器の中心を y 方向にずらしても (4) 式はそのまま成立することがわかる。ただし, V_0 のための数値計算結果はそのままでは利用できない。また回折理論は粒子径が光の波長に比較して十分大きな場合の近似であるが, 偏光現象や光波強度そのものを議論しない本報の解析では, $1\mu\text{m}$ 程度の小粒子でもあまり問題を生じないと考ええる。

る波動はいわゆる周波数変調波 (FM 波) であるので⁵⁾, Neumann 展開⁶⁾ によって次のように周波数分解できる。

$$i_b = B \cos(kx_0) [J_0(kA) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(kA) \cos\{2n(\omega t - \phi)\}] - 2B \sin(kx_0) \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(kA) \times \sin\{(2n+1)(\omega t - \phi)\} \quad (7)$$

ここで J_n は n 次の第一種ベッセル関数である。この式から Roberds がビート成分と呼んだ項にはまだ定常成分が含まれていることがわかる。(7)式から振動成分だけを抜き出して整理すると、

$$i_0 = A_1 \{\cos(\phi) \sin(\omega t) - \sin(\phi) \cos(\omega t)\} + A_2 \{\sin(2\phi) \sin(2\omega t) + \cos(2\phi) \cos(2\omega t)\} + A_3 \{\cos(3\phi) \sin(3\omega t) - \sin(3\phi) \cos(3\omega t)\} + A_4 \{\sin(4\phi) \sin(4\omega t) + \cos(4\phi) \cos(4\omega t)\} + \dots \quad (8)$$

係数 A_n は振動次数 n の偶奇により異なる形をとり、

$$A_n = \begin{cases} -2B \sin(kx_0) J_n(kA) & n=1, 3, 5, 7, \dots \\ 2B \cos(kx_0) J_n(kA) & n=2, 4, 6, 8, \dots \end{cases} \quad (9)$$

で定義される。これは各次数の波の振幅を表すが、 kx_0 と kA の値により正負の符号を持つので符号付き振幅と呼ぶことにする。

一方、 ω を基本波の角周波数と考えて散乱光強度信号をフーリエ級数に展開すれば、その振動成分は(10)式の形で表現できるはずである。

$$i_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \{F_{Sn} \sin(n\omega t) + F_{Cn} \cos(n\omega t)\} \quad (10)$$

(10)式の係数 F_{Sn} および F_{Cn} は、散乱光強度信号 i のフーリエ正弦積分および余弦積分により、実測した信号波形から求めることができる。すなわち積分期間 T を粒子の振動周期の整数倍の時間幅にとって、

$$F = (2/T) \int_0^T i \exp(jn\omega t) dt, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (11)$$

を数値的に求めれば、その実数部が F_{Cn} 、虚数部が F_{Sn} を与える。ただし j は $\sqrt{-1}$ である。

2.4 位相と振幅の測定

(8), (10)式を比較すると、

$$\left. \begin{aligned} F_{Sn} &= A_n \cos(n\phi), & F_{Cn} &= -A_n \sin(n\phi) \\ & & n &= 1, 3, 5, \dots \\ F_{Sn} &= A_n \sin(n\phi), & F_{Cn} &= A_n \cos(n\phi) \\ & & n &= 2, 4, 6, \dots \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

ここでの方式では(9)式の kx_0 を確定することができないので A_n の符号を決定できず、 ϕ には π の任意性が避けられない。そこで粒子電荷の極性の判定を断念し、 ϕ の範囲を $\pi/2$ と π の間に限定する。すると基本波と二次高調波に着目して(12)より ϕ が求められる。

$$\left. \begin{aligned} n=1: & \phi = \tan^{-1}(-F_{C1}/F_{S1}) & \pi/2 < \phi < \pi \\ n=2: & 2\phi = \tan^{-1}(F_{S2}/F_{C2}) & \pi < 2\phi < 2\pi \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

ところで三角関数とベッセル関数 $J_n(kA)$ (Fig. 4 参照) には無数の 0 点があるので、(9)から x_0 や A の値によっては A_n が 0 になることがわかる。その時には(12)式の F_{Sn} と F_{Cn} も 0 になり(13)式が不定形になってしまう。このために ϕ の計算式を 2 種用意しておき、(13)式の分母に現れる F_{S1} と F_{C2} を比較して絶対値の大きな方の n で ϕ を計算する。なお(13)の両式が同時に不定形になることもあり得るが、非常に希な場合であるのでその対策は考えていない。

こうして ϕ が定まると(12)から符号付きの振幅 A_n が計算できる。さらに A_{n+2} と A_n の比をとると(9)式より

$$A_{n+2}/A_n = J_{n+2}(kA)/J_n(kA) = Q_n(kA) \quad (14)$$

これは kA , つまり $(2\pi A/\delta)$ だけの関数になる。したがってこの比から粒子の振動振幅 A を求めることができるはずである。ところがベッセル関数 J_n は Fig. 4 に示すような振動関数である。したがって Q_n の逆関数 Q_n^{-1} は無限本の枝をもつ多価関数になり、 Q_n の値が与えられてもそれを満足する kA が無数に存在する。Fig. 5 に Q_n の第 2 枝までを示した。図からわかるように、 kA の値を Q_n^{-1} の第 2 ゼロ点よりも小さな範囲に限れば Q_n^{-1} は 1 価になる。

kA を一義的に決定するために、 A_n の絶対値が最大になる n に着目する。(9)式から、 n の偶奇によって比例係数は異なるが、 A_n は J_n に比例することがわかる。

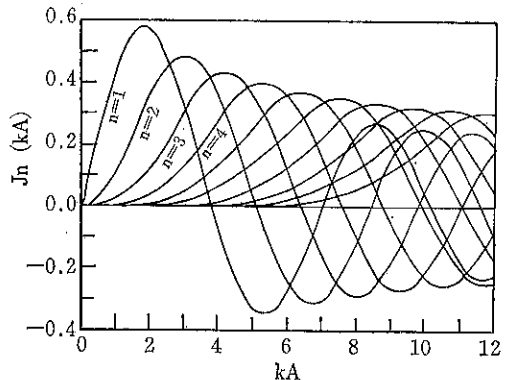


Fig. 4 : Bessel function of the first kind

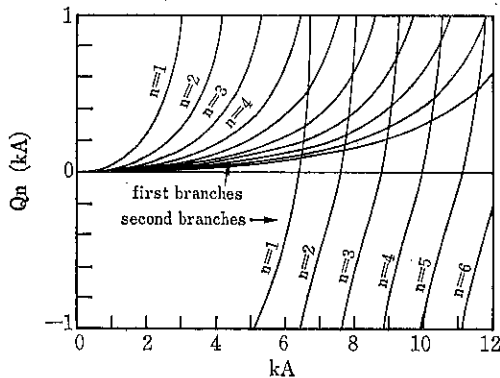


Fig. 5 : First two branches of the function Q_n (kA)

Table 1 : Ranges of kA for a given n where $|J_n(kA)| > |J_{n+2m}(kA)|$, and zeros on the second branch of Q_n^{-1} , $m=1, 2, \dots$

Odd n			Even n		
n	kA	2nd zero of Q_n^{-1}	n	kA	2nd zero of Q_n^{-1}
1	0 ~ 3.05 5.14 ~ 5.62	6.39	2	0 ~ 4.20 6.38 ~ 6.64	7.59
3	3.05 ~ 5.14	8.77	4	4.20 ~ 6.38	9.44
5	5.62 ~ 7.50	11.06	6	6.64 ~ 8.58	12.22
7	7.50 ~ 9.65	13.35	8	8.58 ~ 10.71	14.48
9	9.65 ~ 11.77	15.59	10	10.71 ~ 12.83	16.70

Table 1 は、与えられた次数 n の $J_n(kA)$ の絶対値が他の次数のものよりも大きくなる kA の範囲と、 $Q_n(kA)$ の逆関数が 1 価関数と見なせる最大の kA を示したものである。例えば $kA=6.5$ であれば、(9)式も考え合わせると A_n の絶対値は $n=2$ あるいは 5 で最大になる。どちらの n で最大になるかは kx_0 の値によるがここでは問題でない。ここで注意すべきことは、 A_n の絶対値が最大になる kA の範囲が、 n の値に拘らず、 Q_n^{-1} を 1 価関数とみなせる範囲内にあることである。したがって計算結果を比較して最大の絶対値を持つ A_n を選んで A_{n+2}/A_n を求め、 $Q_n^{-1}(A_{n+2}/A_n)$ が与える最小の kA の値を採用すればよいことになる。

3. 実際の波形分析

LDV で実際に観測される波形は Fig. 3 に示したような整った形にはならず、ペDESTAL 項や x 方向の空気対流速の影響を受け、周期さえ明瞭には判別できない歪んだ波形になる。そのような波形に対し(11)式のフー

リエ積分を実行したときにどのような結果が得られるか興味深い。幸い筆者の手元には以前に実験した LDV 信号のデータがフロッピーディスクに残っているのをそれを用いて実際の LDV 波形を解析してみる。

Fig. 6 は実測した LDV 信号の一例である。(サンプル間隔 $1\mu s$, データ数 1000 点) 使用粒子は振動オリフィス型エアロゾル発生器によって発生させた単分散の DOP 液滴 (半径 $1.29\mu m$) であり、加振用の電界周波数は約 $6kHz$ である。このときの位相遅れ角 ϕ は 127° になるが、図の一番上の曲線 (電界信号) のピーク点と中程の曲線 (LDV 信号) に所々観測されるくびれ点の間隔がこの位相差に対応する。しかしこの例のように LDV 信号の波数が少なく、かつくびれ点の位置がばけている場合に、波形の幾何的な位置関係から位相差を正確に求めることは容易でない。

さきに(11)式で、積分期間 T を粒子の振動周期の整数倍にとり、粒子振動の整数倍の角周波数が計算すれば必要な情報 (F_{Sm} , F_{Cm}) が得られると述べた。もし LDV 信号が Fig. 3 のように理想的なものであればその基本波の周期が粒子の振動周期に一致するのでこれは正しい。ところが Fig. 6 のような実際の LDV 信号はペDESTAL などの影響により周期関数でなくなり、基本波という概念さえあいまいになる。このため(11)式の積分が期待どおりの意味を持つかどうか疑問である。その上、積分期間 T を粒子の振動周期の整数倍にとらなければならないことも実用上は不便なことである。

そこで T に無関係な任意の角周波数で(11)式が計算できるように拡張してみる。まず実際のデータの前後に 0 のデータが無限につながっていると考えて T を非常に大きくとる。こうしておいて $2\pi/T$ を仮想的な基本波の角周波数 ω_0 と見なすと ω_0 の整数倍の角周波数については(11)式の積分は意味を持つ。 ω_0 はいくらでも小さくできるので、任意の角周波数を ω_0 の整数倍で近似できる。このような考えにしたがえば、(11)式の $n\omega$ にはデータ収録期間と無関係に勝手な値を与えてよいことになる。

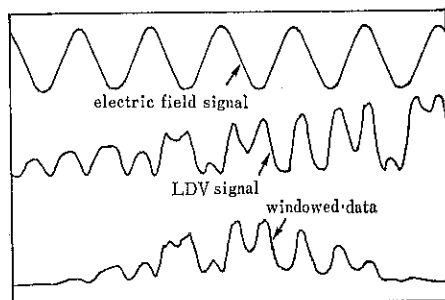


Fig. 6 : Example of observed LDV signal

る。逆に、データの全長を ω にあまりこだわらずに決めてもかまわないと言ってもよい。なお、実際のデータの前後に付け加える仮想時間領域ではデータ値が0なので積分を実行する必要はない。また本来の積分結果には T が関係するが、各角周波数成分の相対値だけを問題にするので(11式)の係数 $(2/T)$ は省略してよい。結局、(11式)の $n\omega$ に解析しようとする角周波数を与え、データが存在する区間について積分を実行すればその角周波数成分の相対的な強度が求められる。ただしこうして得られた強度 (F_{Sn} , F_{Cn}) は LDV 信号の一部を切り出して得られた波形についての解析結果であるから、測定原理で述べたような物理的な意味を引き出せる保証はない。

Fig. 6 の LDV 信号をこのようなやり方でとりあえずスペクトル分解してみた結果を Fig. 7 に示した。(振幅のスペクトルであって、パワースペクトルではない。)もし Fig. 3 のような無限に続く周期関数であれば 6kHz 毎の線スペクトルが得られるはずであるが、Fig. 6 の LDV 信号では周期性が乱れているうえ、有限の時間幅 (1ms) のデータを解析しているので Fig. 7 のようにピークの幅が広がることは避けられない。また、本来ならば線スペクトルが存在するはずの 6kHz の整数倍の位置では逆にディップが現れている。しかし、これはスペクトル解析上の問題で生じたことではない。もし粒子の位置を表わす(1式)に空気対流などのために粒子が x 方向に速度 U で流れることを想定した drift 項を付け加えると、それぞれの線スペクトルが U に比例した周波数だけ高周波側と低周波側の両方向に遷移し、2本に分かれることが示せる。Fig. 7 をそのような状況であると見ればディップが現れることも了解でき、全体としてもっともらしいスペクトルが得られたといえる。そこで試みに 6kHz と 12kHz の F_{Sn} と F_{Cn} を用いて(13式)から位相差 ϕ を求めてみたところ 121.7° が得られた。これは期待される値 (127°) から甚だしくずれており、

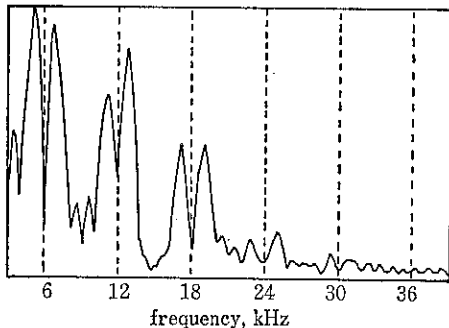


Fig. 7 : Amplitude spectrum of the LDV signal in Fig. 6

上記の方法ではこの解析に適した F_{Sn} と F_{Cn} が求められないことがわかる。Fig. 8 と同じ条件でとられた 60 組の LDV データについて同様な処理をしてみたが、結果は不満足であった。

Fig. 8 の LDV 信号のような途中で打ち切られたデータをフーリエ解析するとき、ウィンドウ処理がよく用いられる。この方法では時系列データの初めの部分と終わりの部分に適当な係数を掛け、データの両端を減衰させる。こうすると Fig. 8 のように信号が突然途切れる場合でもデータの始点部と終点部の急激な変動の影響が現れにくくなる。ここでは Hanning Window⁷⁾ と呼ばれる係数を使ってみた。すなわち、全区間が $0 \sim T$ の時系列データのすべてに、サンプル時刻 t のデータに対しては係数 $\{1 - \cos(2\pi t/T)\}/2$ を掛けるのである。その結果、源データは Fig. 6 の下部の曲線で示されるように変形される。このスペクトルは Fig. 8 のようになり、源データの両端部に起因する偽のピークがきれいに消えた。これに伴い、(13式)に基づく位相測定の精度は大幅に向上し、さきの試算に用いた 60 組の LDV データに対して、位相差を粒子半径に換算して示すと平均値 $1.289\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.0188\mu\text{m}$ となった。この結果はエアロゾル発生器で得られる粒子の粒径標準偏差が 1% 前後であることを考慮すれば大変に良好であり、Hanning Window を用いた解析法が非常に有効であることを示している。もっともこの手法が正しいスペクトルを与えるという意味ではなく、この解析に邪魔になっていた部分をうまく隠すことができたということである。また位相差の計算に使用する周波数は、電界信号から正確に算出した粒子振動の周波数の 1 倍及び 2 倍の周波数の両方を用い、(13式)のところで説明した手法をとった。もし基本波だけに注目して ϕ を求めると、(13式)が不定形にならない場合でも大きな誤差を生じることがあった。

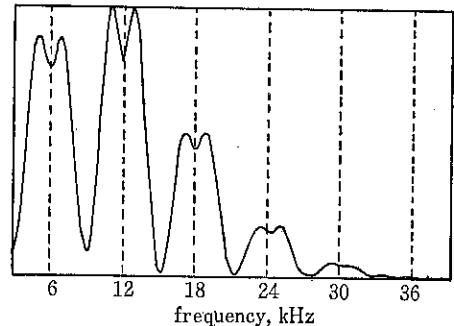


Fig. 8 : Effect of Hanning window on the spectrum

つぎに粒子の振幅測定について述べる。エアロゾル発生器からの DOP 粒子は、オリフィスからの噴出時に摩擦によってほぼ一定に帯電することが以前の測定からわかっている⁹⁾。したがって同じ条件で収集されたデータはほぼ等しい振幅を持つはずである。そこで粒子の振動周波数の1倍から12倍までの12点の A_n を(11)~(13)式を用いて算出し、前節で説明した方法により粒子振幅を求めた。その際 Hanning Window を用いたことは言うまでもない。その結果は $A/\delta = 0.431 \pm 0.020$ ($\delta = 8.68 \mu\text{m}$) となり、振幅が実際にかなり揃っていることが確認できた。しかしこの値の妥当性を厳密に確認する手段は今のところない。ただ、60組のデータの多くはすでに報告した直接法⁹⁾でも処理することができるので比較してみたところ、平均値については上記の結果と大差ない結果(0.426)がえられた。しかし、同じデータに対して10%程度ずれた値が得られることもあった。直接法での標準偏差は0.012でフーリエ解析法よりやや小さい。(ただし直接法では解析不能なデータが60組中13組含まれていた。)

前述のように、粒子が空気対流などによって α 方向に速度 U で流れると、スペクトルのピークは2つに分かれ、解析周波数(粒子の振動周波数の整数倍)ではディップが生じる。Fig. 7 に比較すれば Hanning Window を用いた Fig. 8 ではディップの深さがかなり浅くなっている。しかし U が大きくなるとディップの深さが深くなり大きな測定誤差が生じる。直接法では U が LDV 波形から計算できるように工夫されており、それによる誤差は自動的に補償されている。上記の測定例で直接法の標準偏差が小さいのはこのためであろう。なお、直接法による U の解析結果によると、上記のデータにおける U の最大値は約 1.5 cm/s であるので、この程度の U であればフーリエ解析法でもあまり大きな誤差が生じないことがわかる。($\delta = 8.68 \mu\text{m}$ 、データサンプル数 1000 点、サンプル間隔 1 μs のとき。) ちなみに Fig. 7, 8 のピーク分離周波数から U を計算してみると約 0.76 cm/s になり、その倍程度に分離した場合でも測定可能ということである。

4. Fourier 積分について

この解析法は LDV 波形から特定の周波数成分を抜き出し、その強度と位相から解析に必要な情報を得ている。しかも LDV データは波形記憶装置に蓄えられた等間隔のサンプル値であるから DFT (離散フーリエ変換) あるいはそれを高速化した FFT を利用したいところである。しかしこの目的には DFT (FFT) がそのままの形で不適当であることを述べる。

(11)式は通常使われる表現と少し異なるが、内容的にはフーリエ変換そのものである。(係数や j の符号の違いはこの際大した問題でない。) DFT ではこの積分を数値的に実行する際に、被積分関数全体をサンプル間隔の間で直線近似すると同じ演算をしている。低周波領域ではサンプル間隔の間で $\exp(j\omega t)$ の変化は比較的小さいが、高周波領域ではその変化は非常に大きく、この項も含めた被積分関数全体を直線近似したのでは正しい積分値が得られない。このため、DFT で得られた結果を逆 DFT すると、データ点については元の正しい値が再現できるものの、データ点とデータ点の間の時点の値を計算すると非現実的な値が得られてしまう。換言すれば、DFT ではデータ点以外の部分では、源データを滑らかに結んだ波形とかなり異なった波形をフーリエ積分していることになる。実際に DFT を用いると(10)式の F_{sn} , F_{cn} が正しく求められず、粒子の振幅測定には利用できなかった。このことは DFT の欠陥というわけではなく、要するに使用目的が不適当なのである。

List 1 : Example program of Fourier integrals for extracting fundamental and harmonic waves from LDV signal.

```

C
C ** Fourier Sin/Cos Integrals: cosine=REAL
C   (Zn), sine=IMAG (Zn) **
C
C   note : pi=π, j=√(-1),
C           CEXP (j*θ)=cos(θ)+j*sin(θ)
C           HanW (K) : Windowed data (real),
C           HanW (0)=HanW (Kdata+1)=0
C           FFreq : Fundam. Frequency,
C           St : Sampling time
C
C           j=CMPLX (0.0, 1.0)
C           Dth=2.0*pi*FFreq*St
C
C   Do 200 Nf=1, NFourier
C       ZDthNf=CEXP (Dth*Nf*j)
C       ZW=ZDthNf
C       Zsum=0.0
C
C   DO 300 K=1, Kdata
C       Zsum=HanW (K)* ZW+Zsum
C   300   ZW=ZW*ZDthNf
C
C   linear interpolation between data points.
C       (Zsum : DFT)
C   200 Zn(Nf)=(1.0-REAL(ZDthNf))/
C       & (Nf*Nf)* Zsum
C
C

```

(10)式の係数によく対応する積分値を得るためには、もともとの LDV 信号がデータ点間で滑らかに変化していることを前提として(11)式を積分する必要がある。ここでは生データ i だけを各データ点間で直線内挿し、各区間の積分を解析的に実行することにより指数関数項の寄与をもっともらしく評価した。その結果の総和をとると DFT に類似した形に整理でき、要約すると角周波数 Ω に対する DFT の結果に $2(1-\cos(\Omega \Delta t))/(\Omega \Delta t)^2$ を乗じるだけでよい。ここで Δt はサンプル間隔である。なお解析対象の Ω はサンプリング定理により $\pi/\Delta t$ より小さいことが前提である。この計算のための Fortran プログラム例を List 1 に示した。DO LOOP 300 は DFT そのもので ZW がいわゆる位相回転子である。(この部分に FFT アルゴリズムを用いることもできようが、本報の目的では解析すべき周波数がたかだか十数点であるので、List 1 をそのまま用いても十分高速である。) なお Z で始まる変数と j は複素数である。また文番号200では DFT の結果 (Zsum) に乗じる係数から不要な共通因子を省略した。

5. シミュレーションによる検討

前報で報告した直接法では計数効率(トリガのかかった波形のうち処理可能な信号の割合)が粒子の振幅に依存した。特に、 A/δ が1より小さいとその変動は激しく振動し、帯電量分布を求める際の補正が困難であった。ここで述べた解析法では波形の幾何学的な特徴を検出する必要がないので、計数効率の変動は比較的なだらかなであると期待できる。また粒子が x 方向へ流れるとスペクトルにディップを生じ、それが測定結果にどのような影響を与えるかについても興味がある。このような点と測定精度を明らかにするため、シミュレーション実験を行なった。

シミュレーションで想定した測定装置は前報³⁾とほぼ同じであるが、粒子加振用の電界周波数と波形記録時間は変更した。すなわち、レーザ波長 632.8nm, ビーム交差角 4.18° (度)($\delta=8.68\mu\text{m}$), ビーム半径 R_b ($1/e^2$) $200\mu\text{m}$ の光学系を想定し、30cm/s の気流に乗せた微粒子をビーム交差部の上流からランダム位置に流し込む。但し、 x 方向(フリンジ面に直交する方向)と z 方向(2本のビームの中間線方向、フリンジに平行)の変域はそれぞれ $\pm 1.5R_b$ および $\pm 1.5R_b/\sin(\alpha/2)$ に限った。これはビーム交差部の測定体積(measurement control volume)を覆うのに十分な大きさである。粒子の振動振幅は $A/\delta=0.05\sim 1.2$ の範囲に一樣乱数で与えた。また x 方向の drift 速度 U は従来の実験データを踏まえ、 $\pm 2\text{cm/s}$ の間に一樣に分布させて与えた。

粒子加振用の電界周波数は、半径 $1\mu\text{m}(\rho=1\text{g/cc})$ の粒子変位の位相遅れがおおよそ 135° (速度では 45°) になるように 12kHz の一定値とした。粒子振動の位相遅れは $100\sim 170^\circ$ の範囲に一樣に変化させ、位相誤差を求めた。

LDV 信号記録用の記憶装置のサンプリング周波数と記録時間幅 T は次のように選ぶ。まず Table 1 から解析すべき高調波の次数を見積もる。 A/δ を最大で1.2としたので、 kA の最大値が $1.2 \times 2\pi (=7.5)$ であるから、 n は6ないし7となる。計算には A_{n+2} が必要なので最大の次数は9次である。これを周波数で言い直すと 108kHz である。サンプリング定理によればサンプリング周波数はこの2倍あればよいのだが、多少余裕を見ておかないとエイリアシングの問題が起こるので、ここでは 500kHz(サンプル間隔 $2\mu\text{s}$) とした。記録時間幅 T については重要な問題を含んでいるので少し詳しく述べる。

精度のよい測定のために T を大きくすると処理に要する時間が長くなることは当然であるが、問題はそれだけでなく、Hanning Window の特性に関係することである。詳しい理論によれば⁷⁾、Hanning Window はスペクトルをある波周数幅で平均化する作用をもつ。平均化の周波数幅は T に逆比例し、 T を大きくするとスペクトルの分解能が向上する。分解能の向上はここでの測定にとって利点ばかりではない。さらに、drift 速度 U によってスペクトルのピークが2本に分離することに触れたが、その分離周波数は U/δ で表わせる。例えば U が 2cm/s であれば、スペクトルのピークは解析周波数(12kHzの整数倍)から上下に 2.3kHz ずれる。もし平均化の周波数幅がこれより小さいとスペクトルのピークについての情報がえられず、正しい解析ができない。Hanning Window そのものの平均化特性は解っているのだが⁷⁾、(4)式の指数関数項も window として作用するので、全体としての平均化幅はよく解らない。しかし3節で述べた実験では、 $T=1\text{ms}$ で 1.5cm/s 程度の U でも処理できた。そこでシミュレーションでも T を約 1ms(サンプル点数512)としてみた。

シミュレーションでの LDV 信号は(4)式によりベデスタル項も含めた形で発生させた。その際の比例係数は最強信号が波形記憶装置のフルスケールになるようにきめた。またトリガは生の LDV 信号がフルスケールの10%の強度になったところでかけた。ただしフーリエ解析する周波数域がたかだか 100kHz までであるので、前報で用いたような乱数による雑音を加えても意味があるとは思えないため、この信号には雑音を加えなかった。

ところで、トリガのかかった信号のすべてが解析できるわけではない。例えばフリンジ部の外側を通過する粒

子はトリガをかけることはあってもビート成分を含まない信号を生じるので解析に適さない。そこで0次波の強度の2倍(1)の積分で指数関数項を1で置き換えれば求められる)に対する基本波以上の強度の総和の比をとって、それをビジビリティの指標とした。この指標が0.1以下のものは粒子がフリンジの外側を通過したものと見なし、データを放棄した。もし A/δ が 0.1 であれば、粒子が最良の位置で振動したとしてもこの値は約 0.3 にしかないから、振幅の小さな範囲では放棄されるデータの割合が増加する。

さらに、粒子がフリンジのコントラストが弱い部分を通過したときには、粒子の振幅が Table 1 に示した kA の範囲外でも基本波が最強の振幅になることがある。しかしこの場合は4次以上の高次高調波があまり減衰しないことから判断でき、基本波を除外して解析すれば正しい値がえられる。

上記の2点に留意して暫定的に作ったプログラムによってシミュレーションを実行した。約42000個の粒子を発生し、結果を集計したのが Fig. 9 である。図中のトリガ率は、ランダムに置かれた粒子がたどる軌跡のうちトリガがかかる割合を示す。これは粒子の初期位置を分布させる空間の大きさに関係する量であるから相対値だけに意味がある。図からトリガ率が粒子振幅にあまり関係しないことがわかる。計数効率とは、トリガがかかった信号のうち、上記のビジビリティの条件を満足し処理できた割合である。これに対しては振幅依存性がかなり強く、特に $A/\delta < 0.4$ の領域では度数分布の生データを適当に補正しないと正しい帯電量分布が求められない。しかし補正曲線は単調になるので補正は実行可能であろう。

図には振幅の相対誤差(誤差/真値)と位相誤差のそれぞれの標準偏差を示した。振幅誤差は A/δ によって

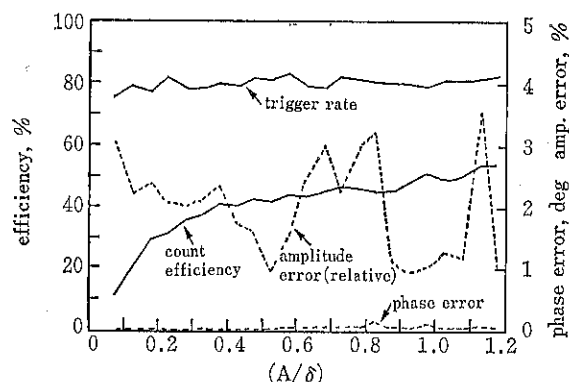


Fig. 9 : Simulated results (14,000 counts out of 40,000 particles)

かなり変動しているが、概ね3%程度以内に納まっている。一方位相誤差は非常に少なく、その標準偏差はどの A/δ 領域でも 0.15° 以下であり、平均的には 0.05° 程度である。したがって、粒子径の測定はあまり位相差の生じない低めの周波数でも高い精度でできると考えられる。周波数が低ければ粒子の振幅は大きくなるので、この特徴は微小な帯電量測定にとって大きな利点になる。なお振幅、位相ともに測定結果に有意なバイアスはなかった。

つぎに、計数できた粒子(14185個)のうちどのような U (drift 速度) の粒子が処理されているかを調べた図が Fig. 10 である。この図では $|U|$ を 0.1cm/s 毎に分割し、その区間に入る計数個数を縦軸にプロットしてある。図から、 $|U|$ が 1.6cm/s を越えると急激に計数効率が低下していることがわかる。しかし、 $|U| < 1.0$ cm/s のデータだけを選びだして誤差を調べたところ、わずかに精度の向上が見られたが有意な差ではなかった。したがって、測定精度に対する U の影響は小さいといえる。 $|U|$ が大きくなると解析周波数でのディップが深くなり、ビジビリティ不良データとして放棄される。このため、計数効率は低下するものの、平均的な測定精度はあまり低下しないのであろう。

より高精度の測定をするためにはデータ収録期間 T を大きくする必要がある。ただしこの場合スペクトルの分解能が向上するので、 $|U|$ を小さくする工夫をしないと計数効率が低下する。また LDV 信号の持続時間を T に応じて大きくしなければならぬので、 y 軸方向への気流速度を遅くするか、ビーム径を大きくする必要がある。シミュレーションでは、 T を 2ms (サンプル点数 1024)、ビーム径を 400 μ m に倍増し、この変更にとともに $|U|$ を半分の 1cm/s 以下に分布させた場合を実行した。その結果をまとめると、トリガ率と計数効率は

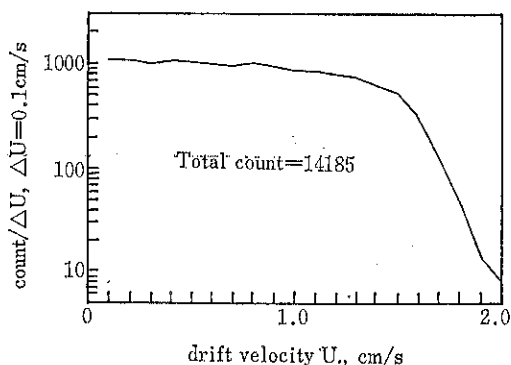


Fig. 10 : Effect of drift velocity along x axis on count efficiency

Fig. 9 とほぼ同じであったが、振幅と位相の測定誤差は半分以下に減少した。データ数を倍増すると標準偏差が $1/\sqrt{2}$ に減少することを期待したのであるが、実際にはそれ以上の効果があった。また Fig. 10 も横軸の数値を半分にして眺めればこの場合の結果にほぼ重なることがわかった。Fig. 9, 10 は特殊な場合の試算結果に過ぎないが、測定条件の選定に参考になる。

最後にデータの処理に要する計算時間について触れておく、この計算には数値演算コプロセッサ付きのパソコン (EPSON PC-286X, 10MHz) を使い、使用した言語は MS-Fortran (ver. 4.10) である。Fortran には複素演算用の関数が用意されているため、(11)式のフーリエ積分は意外に高速に実行できた。1つのデータを処理するのに要する時間はデータ数512点の場合1秒、1024点の場合もデータ長に比例するだけで2秒であった。(ただし LDV 信号の発生に要する時間などは含んでいない。) 最近、急激に安価になった EWS (Engineering Work Station) では筆者の用いた PC の100倍程度の処理速度があるので、1データあたり数十 ms で処理可能であろう。

6. 結 言

交流電界によって振動する帯電した微粒子からの LDV 信号を数値的にフーリエ解析し、粒子の振動振幅と位相遅れを求める方式を考案した。この方式によれば位相遅れの測定が非常に正確にできるため、10kHz 程度の周波数では位相遅れが小さい微粒子でも粒子径測定が可能である。例えば比重が1、半径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子の位相遅れは 10kHz でおよそ 95° (速度の位相では 5°) に過ぎないが、位相測定誤差を 0.1° 以下にもできるこの測定法にとっては測定可能領域内とみなせる。またこの

大きさの粒子に弱いコロナ荷電をすると 5kV/cm , 10 kHz の交流電界中での振動振幅は $1\mu\text{m}$ 前後になるが²⁾、この測定法ではビーム交差角を大きくとりフリンジ間隔を狭めれば、 $0.2\mu\text{m}$ 程度の微小振幅でも測定可能であるので、このような微粒子の微少帯電量も求めることができる。ただし、フリンジ間隔を狭めると粒子のフリンジに直交する方向へのドリフト速度を数 mm/s 程度に抑えない限り計数効率が著しく低下してしまう。筆者らはこの問題と電荷の符合の決定法に関する問題を同時に解決できる理論的な可能性をすでに見いだし、近い将来、実用的な算法の検討を開始し、さらに実験的な確認もしたいと考えている。

【引用文献】

- 1) M. K. Mazumder, et. al.: Rev. Sci. Instrum., 48, p. 622, (1977).
R. G. Renninger, et. al.: ibid., 52, p. 242, (1981).
- 2) 横山藤平, 花川忠己, 横山豊和: 粉体に関する討論会講演要旨集, p. 82, (札幌, 1987).
- 3) 佐藤孝, 中島耀二: 電気学会論文誌A, 110, p. 473, (1990).
- 4) D. W. Roberds: Appl. Opt., 16, p. 1861, (1977).
- 5) S. Seely: "Electron Tube Circuits" 2nd ed., p. 603, (McGraw-hill 工学社, 東京 1958).
- 6) 森口繁一: "数学公式Ⅲ", p. 211, (岩波全書, 1959).
- 7) 日野幹雄: "スペクトル解析", p. 167, (朝倉書店, 1977).
- 8) 佐藤孝: Trans. I. E. E. of Japan, 107, p. 155, (1987).
- 9) 南茂夫編著: "波形データ処理", p. 40, (CQ出版社, 1986).



高速回転攪拌翼による寒水石の微粉碎

——攪拌翼形状と粉碎助剤の効果——

Dry Grinding of Calcite by a Impeller Rotating at High Speed in a
Flat-bottom-baffled Vessel

——Effects of impeller shapes and grinding aids——

齋藤 文良*

Fumio Saito

上和野 満雄**

Mitsuo Kamiwano

Abstract

Dry grinding of calcite by a impeller rotating at high speed in a flat-bottom-baffled vessel was carried out for investigating the effects of impeller shapes and grinding aids on grinding performance. Three kinds of additives and eight different shapes of impeller were used for this experiment. The impellers which have inclination angles between $(\pi/3)$ and $(\pi/2)$ rad were found to be more effective for fine grinding the calcite than the other impellers of which inclination angles are smaller than $(\pi/3)$ rad. In addition, it is worth mentioning that the baffles should be attached inside the wall of a vessel not to pile up the powder sample on the bottom of vessel. The ground calcite produced by an effective impeller was observed to be a coagulative one which is composed of fine powder of submicron size. Polyethylene glycol was found to be excellent grinding aid for a fine grinding of the calcite.

Key Words: Dry Grinding, Calcite ore, High Speed Impeller Mill, Grinding Aids

1. はじめに

近年、生物化学をも含めた化学プロセス工業や電子工業あるいは医薬品工業等の広範囲な分野において、微粒子の大量製造に対する要求が急速に高まっている^{1)~3)}。この状況において微粒子の新しい製造法の確立が提案され、また、従来の微粒子製造法の改良についても種々検討されている。その中で、固体を機械的に細かく粉碎す

る微粉碎法が最も広く採用されており、多種多様な粉碎機が考案され、それぞれの機種に対して様々な操作条件の下で目的の粒度までの粉碎が実施されている⁴⁾。しかしながら、これらの粉碎機においてもその性能において必ずしも微粉碎という要求を十分に満足するものばかりではなく、改良された新たな粉碎機の出現と粉碎法の確立が強く望まれている。

そこで本研究では、最近注目を集めている攪拌型粉碎機^{5),6)}に着目し、同粉碎機により寒水石の乾式粉碎を行ない、特に、攪拌翼形状と粉碎助剤の微粉碎に及ぼす効果について実験的に検討した。その結果、微粉碎に効果的と思われる攪拌翼形状を選定し、また、粉碎助剤や粉碎動力の微粉碎に及ぼす効果について若干の知見を得たので、以下に技術報告として紹介する。

* 東北大学選鉱製錬研究所
(〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)
Tel. (022) 227-6200, Ext. 2804

** 横浜国立大学工学部 物質工学科
(〒240 横浜市保土ケ谷区常盤台156)
Tel. (045) 335-1451, Ext. 2867

2. 実験装置と実験方法

2.1 試料

実験に用いた試料は東北産寒水石 (CaCO_3) であり、同試料の物性および力学的性質を Table 1 に示した。同寒水石はあらかじめジョークラッシャー、サンプルグラインダー等を用い、JIS 標準ふるい 65mesh ($210\mu\text{m}$) 以下に粉砕したものを攪拌型粉砕機へ供給する試料とした。1 回の粉砕実験には上記供給試料 700g を用いたが、これは四分法により大量の供給試料を分割したものである。一方、本実験で用いた粉砕助剤は寒水石の粉砕に効果的と思われるステアリン酸カルシウムと液体および固体のポリエチレングリコールの合計 3 種類である。これらの粉砕助剤の分子式、分子量などを纏めて Table 2 に示した。

Table 1 Physical properties of CaCO_3 produced in Tohoku district

Density	ρ [kg/m^3]	2.59×10^3
Bond's work index	Wi [kWh/ton]	7.2
Young's modulus	Y [Pa]	3.15×10^{10}
Poisson's ratio	ν [-]	0.13
Compressive strength	Sc [Pa]	4.12×10^7 *
Tensile strength	St [Pa]	5.39×10^6 **

*cylindrical shaped specimen ($36.3\text{mm} \times 72.0\text{mm}$)

**disk shaped specimen ($36.3\text{mm} \times 72.0\text{mm}$)

2.2 粉砕機と粉砕方法

試作した高速回転攪拌型粉砕機の概略を Fig. 1 に示す。同粉砕機は粉砕槽、攪拌翼、モーター等から構成されている。粉砕槽の詳細は Fig. 2 に示すように、内径 150mm、高さ 125mm の軟鋼製円筒平底槽 (肉厚 7mm) であり、槽内には邪魔板 (幅 20mm、高さ 75mm、厚さ 2mm) が 4 枚等間隔で取り付けられている。Fig. 3

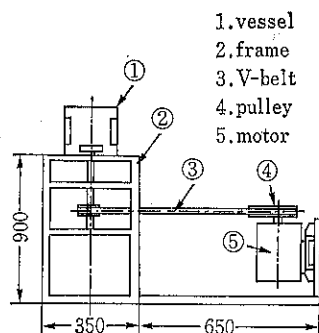


Fig. 1 Schematic side view of grinding machine of high speed agitation type (unit : mm)

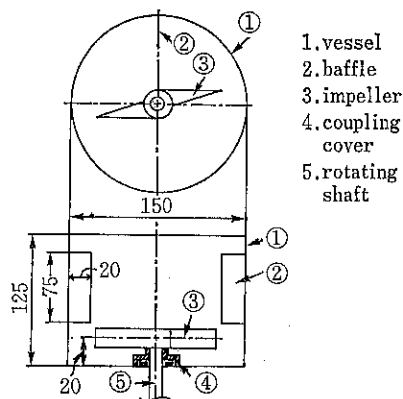


Fig. 2 Schematic top and side views of grinding vessel (unit : mm)

には攪拌翼形状の概略を示した。それらは4つのタイプ、合計8種類であり、それぞれ次のような特徴的形状にある。

1) IS 型: Fig. 3(a), 板型で、翼回転方向に対して攪

Table 2 Molecular formula and mean molecular weight of grinding additives

Grinding additives	Molecular formula	Molecular weight	State at normal condition
Calcium stearate	$\text{Ca}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2$	607	Solid
Polyethylene glycol	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_{n1}$	300	Liquid
Polyethylene glycol	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_{n2}$	20000 ± 5000	Solid

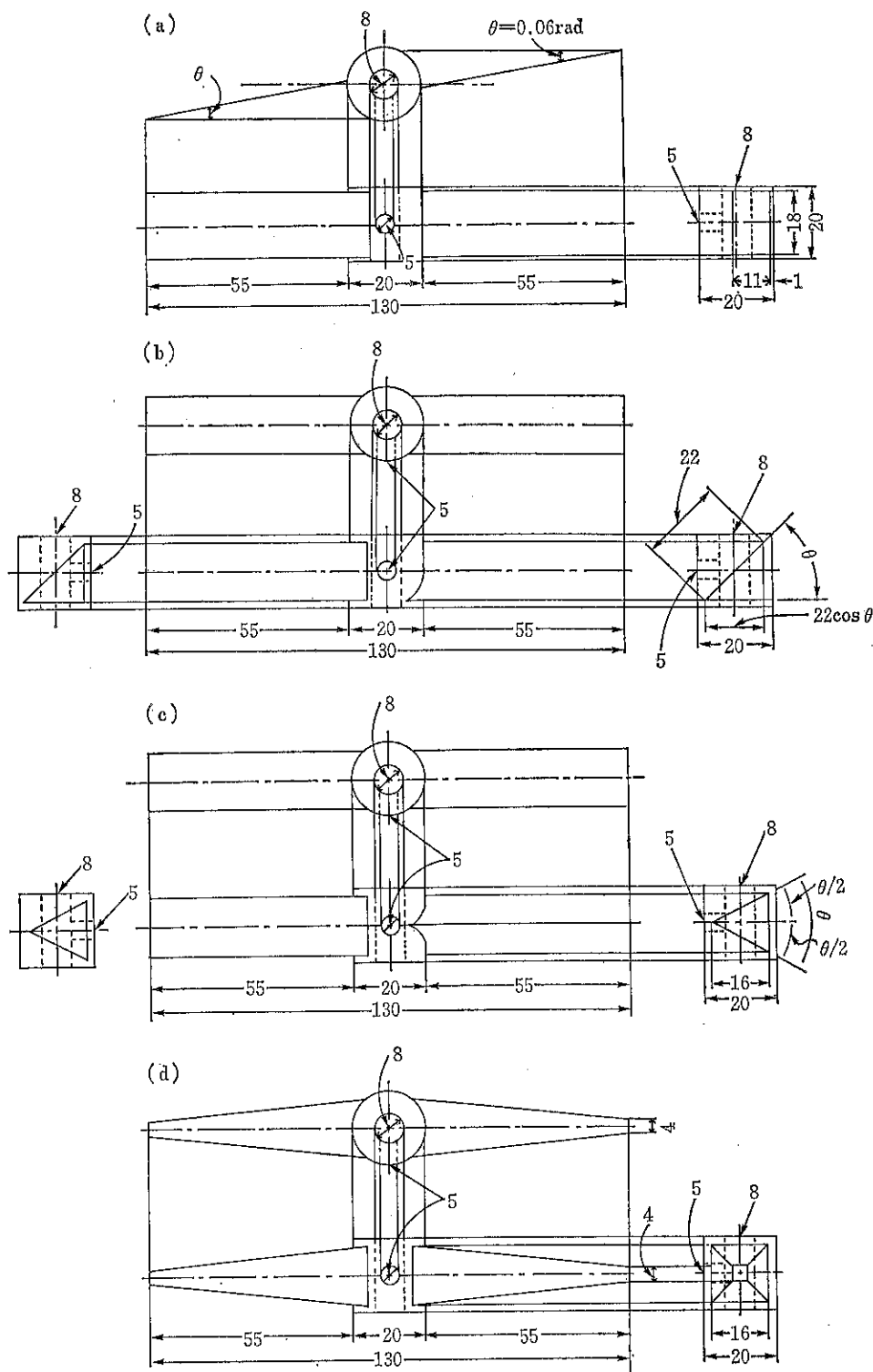


Fig. 3 Shape of impellers (unit : mm)

(a) IS type (b) IA type
(c) IB type (d) IC type

拌翼の前面と水平面との成す角度（傾斜角） θ が $(\pi/2)$ rad ($=90^\circ$) である。

2) IA 型: Fig. 3 (b), 搅拌翼断面形状が直角三角形となっており, 傾斜角 θ が $(\pi/12)$ rad ($=15^\circ$), $(\pi/6)$ rad ($=30^\circ$), $(\pi/3)$ rad ($=60^\circ$) の3種類準備した。(例えば, IA60 型は $\theta=(\pi/3)$ rad ($=60^\circ$) の翼を意味する。)

3) IB 型: Fig. 3 (c), 搅拌翼断面形状が二等辺三角形となっており, 傾斜角 θ は IA 型と同様3種類である。

4) IC 型: Fig. 3 (d), 搅拌翼断面形状が正方形となっており, 翼先端に向かうにしたがいその太さが細くなっている。

一方, 回転軸先端に取り付けた搅拌翼を種々の回転速度で, かつ, 高速で回転させるために, 電動機の回転軸と搅拌翼回転軸とにそれぞれプーリーを取り付け, 両者をVベルトで結んだ。

本実験で用いた電動機は 200V 単相インダクションモーターであり, 無負荷時の回転速度は 1440 rpm である。搅拌翼回転速度は 2520rpm, 5040rpm の2段階に変化させて実験を行なった。なお, 粉碎槽底面と回転軸との間から粉体が漏洩するのを防止するためにアルミニウム合金製の一對のカップリングを作製し, これをそれぞれ槽底面と回転軸に取り付けた (Fig. 2 参照)。

粉碎実験は 65 mesh ($210\mu\text{m}$) 以下の粒子径に分級した寒水石供給試料 700g を粉碎槽に挿入し, 所定の形状の搅拌翼によりあらかじめ設定した翼回転速度の下で粉碎実験を行なった。粉碎時間は最大120 min であり, その間, 適宜な粉碎時間において粉碎を一次中止し, 槽内より粉碎産物を少量サンプリングし, 粒度分析を行なった。本実験で使用した粒度分析装置は空気透過方式粉体比表面積測定装置 (株島津製作所, Type SS-100), 遠心光透過方式粒度分布測定装置 (株島津製作所, SACP-2-20), パーティクルカウンター (Particle Data Co. Ltd (U.S.A.)) および走査電子顕微鏡 (日本電子株, JSM-35) の4種類である。

2.3 動力の測定装置と測定方法

高速回転搅拌型粉碎機の動力の測定は携帯用三相電力計 Type 2042 (横川北辰電気株) を用いて行なった。測定方法は, まず, 粉碎槽に試料を挿入しない, いわば無負荷状態での各翼回転速度における動力を測定する。ついで, 粉碎槽に試料を挿入し, 粉碎実験を行なったときの動力を測定し, 先に求めた無負荷時の動力を差し引いて正味の粉碎動力 P_f [kW] を求めた。このようにして求めた正味の粉碎動力と粉碎所要時間 t [h] とか

ら次式により粉碎エネルギー E [kWh] ($=3.6 \times 10^3 \text{J}$) を求めた。

$$E = P_f t \quad (1)$$

3. 実験結果と考察

3.1 搅拌翼形状効果

寒水石微粉碎に及ぼす搅拌翼形状の効果を調べるための実験は, 粉碎助剤を使用せず, 翼回転速度 N を $N=5040 \text{rpm}$ の一定とした条件下で行なった。Table 3 には各搅拌翼による粉碎実験より得られた粉碎産物の空気透過法による比表面積測定結果を示した。また, 同表には供給試料の比表面積 ($t=0 \text{min}$ の値) をも示した。同表に示す結果に基づき, 供給試料の比表面積に対する粉碎後の比表面積の比 (S_w/S_{w_0}) [-] の経時変化を Fig. 4 に示した。同図より, 粉碎比はどの種類の搅拌翼の場合も粉碎時間 10min までは増大するが, それ以降は緩

Table 3 Specific surface area of fractured products measured by permeability method

Type of impeller	Specific surface area S_w [cm^2/g]			
	$t=0 \text{min}$	$t=10 \text{min}$	$t=20 \text{min}$	$t=30 \text{min}$
IS	668	3700	2960	3260
IA60	668	1940	2400	2300
IA30	668	2180	2020	2380
IA15	668	1350	1190	1620
IB60	668	1480	1740	2340
IB30	668	1720	1490	2760
IB15	668	1820	1860	4000
IC	668	1440	2440	2400

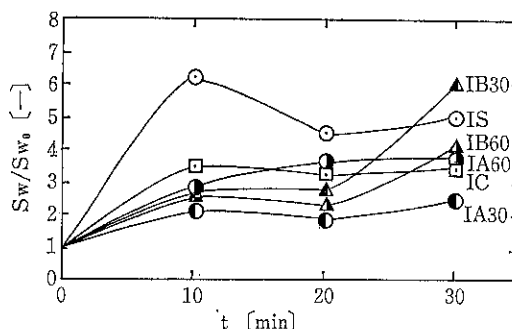


Fig. 4 Variation of ratio of specific surface area of fractured products with grinding time for different impellers ($N=5040 \text{rpm}$, None additives)

慢な増加傾向を示し、一定の値に漸近する傾向にあることがわかる。また、粉碎時間 10min から 30min までの結果より、IS 型攪拌翼を用いた場合の粉碎比は最大約 5 となり、次いで、IA60 型、IB60 型および IC 型攪拌翼の順になっている。これらの結果は他の攪拌翼を用いた場合に比較して良好な粉碎効果を示した。Fig. 5 にはパーティクルカウンターにより測定した $t=30\text{min}$

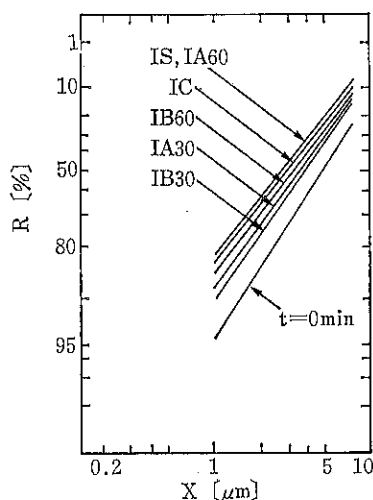


Fig. 5 Rosin-Rammler size distribution of fractured products produced by different impellers (N=5040rpm, None additives)

における粉碎産物の粒度分布を示した。ここに示す結果は粒子径が $1\mu\text{m}$ から $8\mu\text{m}$ までの限定した範囲であり、相対的比較となるが、やはり、IS 型や IA60 型ならびに IC 型攪拌翼による粉碎産物は他の攪拌翼による結果と比較して細かくなっており、これらの翼形式が良好な

粉碎効果を示すことがわかる。ここで、各攪拌翼による粉碎槽内粉体の流動状態の観察結果を示すと次のとおりである。

- 1) IS 型：粉体の流動はかなり激しく、槽上部の蓋にも頻繁に粉体の衝突がある。
- 2) IA, IB 型：傾斜角度 θ の小さい攪拌翼では槽内を流動する粉体の量は少なく、大部分の試料は槽底に堆積している状況にある。しかし、 $\theta=(\pi/6)\text{rad}$ の攪拌翼を用いた場合には粉体試料は槽内全体を程良く流動するようになり、 $\theta=(\pi/3)\text{rad}$ の翼の場合にはその流動は IS 型翼の場合とほぼ同様に激しくなる。
- 3) IC 型：粉体試料は粉碎槽内を程良く流動している状態であるが、IS 型、IA60 型あるいは IB60 型を用いた場合と比較して試料粉体の流動はやや弱く、その程度は IA30 型あるいは IB30 型と同程度である。

一方、各攪拌翼を用いて粉碎したときの各粉碎時間後の粉碎槽内粉体層の温度を測定した結果を Table 4 に示した。粉体層の温度は所定の粉碎時間後、粉碎を一時中止した、ただちに槽内任意の位置（4～5箇所）において、粉体層表面から 2～3cm の深さの位置に水銀温度計を差し込み、測定した。同表から、粉体層の温度は IS 型、IA60 型、IB60 型および IC 型の各攪拌翼を用いた場合において特に高い値を示していることがわかる。これらの攪拌翼を用いた場合には粉体に強力なせん断力、衝撃力を作用させることができ、これらの作用力が粉体と攪拌翼との摩擦ならびに粒子の変形と破壊による熱の発生を増大させた結果によるものと考えられる。粉体層の温度上昇が相対的に低い値を示した攪拌翼の場合には粉体層に対するせん断効果ならびに衝撃効果も相対的に低いものと考えられる。以上の実験結果と槽内粉体の流動状況の観察から粉碎に及ぼす攪拌翼形状の効果については次のように結論づけられる。すなわち、試料

Table 4 Temperature of powder bed in a grinding vessel

Type of impeller	Temperature T [$^{\circ}\text{C}$], (T/T ₀)*			
	t=0min	t=10min	t=20min	t=30min
IS	22.8, (1)	115.3, (5.1)	131.0, (5.7)	143.2, (6.3)
IA60	22.8, (1)	104.8, (4.6)	143.4, (6.3)	146.2, (6.4)
IA30	22.8, (1)	40.5, (1.8)	52.0, (2.3)	53.8, (2.4)
IA15				
IB60	22.8, (1)	75.0, (3.2)	92.5, (4.0)	104.0, (4.5)
IB30	22.8, (1)	47.7, (2.1)	65.1, (2.9)	74.2, (3.3)
IB15	22.8, (1)	72.0, (3.0)	89.0, (3.7)	89.0, (3.7)
IC	22.8, (1)	99.8, (4.4)	107.5, (4.7)	108.3, (4.8)

* T₀ denotes the temperature at t=0 min.

に強力なせん断力と衝撃力を作用させることのできる攪拌翼ほど粉碎効果が良好である。本実験で用いた攪拌翼形式の中では、IS 型、IA60 型、IB60 型ならびに IC 型の各翼が粉碎効果良好翼として挙げられる。但し、IC 型翼の粉碎効果は他の 3 つの形式の翼と比較して若干劣るようである。なお、この場合、粉碎槽内への邪魔板の設置が不可欠である。また、攪拌翼の傾斜角と翼回転方向の翼投影面積が粉碎効果を左右する重要な因子であり、傾斜角度が小さい場合には攪拌翼は粉体粒子に対してこれを破壊するに充分な衝撃力を与えることができず、粉体は翼面をスリップするようになる。これに対して、傾斜角度の大なる攪拌翼を用いた場合には、粉体粒子に対してある程度の衝撃力、せん断力を与えることができ、かつ、粉体を槽内全体に流動させ、粒子と翼との衝突頻度を高めることができる。このような攪拌翼としては、本実験に用いた IS 型、IA60 型および IB60 型が相当する。さらに、粉碎効果の大なる攪拌翼を用いると翼と粉体との摩擦等の効果により粉体の温度は増大する。

3.2 粉碎助剤の添加効果

以下には前項に示した粉碎効果が良好と認められた攪拌翼の中から、特に IS 型、IA60 型および IC 型の 3 種類について、翼回転速度 $N=5040\text{rpm}$ 一定の条件の下で、粉碎助剤（3 種類）を添加したことによる粉碎効果について実験的に検討した結果を示す。

供給試料 700g に対する粉碎助剤添加百分率 C_w [wt. %] は 0.1, 0.2, 0.3wt. % の 3 段階である。Fig. 6 にはステアリン酸カルシウム添加の場合の粉碎産物の比表面積比と粉碎時間との関係を示した。同図より、比表面積比は 30min までは急激に増大し、その後は緩慢な増加を示している。助剤添加量が 0.1, 0.2wt. % の場合の結果はほぼ同様の傾向にあるが、それが 0.3wt. % となると、これより少ない場合に比較して 30min までの比表面積比は小さいが、それ以降では粉碎が良好に進行する傾向にある。また、IS 型および IA60 型の攪拌翼を用いた場合、粉碎効果が良好となる傾向にあることもわかる。なお、ステアリン酸カルシウムを用いた場合の最も粉碎効果が良好な条件は IA60 型攪拌翼を用い、 $C_w=0.3\text{wt. \%}$ で $N=5040\text{rpm}$ の場合であり、このとき比表面積径は約 $3.1\mu\text{m}$ であった。Fig. 7 には IA60 型攪拌翼を用い、ポリエチレングリコール液体ならびに固体助剤（いずれも $C_w=0$ および 0.2wt. %）を添加した場合の最も粉碎が進行したときの粉碎産物比表面積比と粉碎時間との関係を示した。同図より、比表面積比は粉碎時間の増大とともに 30min までは急激に増大し、

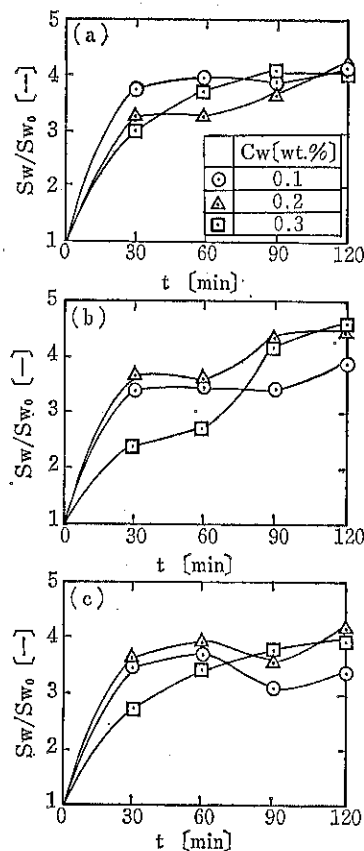


Fig. 6 Variations of ratio of specific surface area of fractured products with grinding time for different amount of calcium stearate

- (a) IS type impeller
- (b) IA60 type impeller
- (c) IC type impeller

以後は緩慢な増加傾向を示している。このような傾向はステアリン酸カルシウム添加の場合と同様の傾向にあるが、ポリエチレングリコールを用いた場合の方が比表面積比は 5~7 となり、ステアリン酸カルシウムの場合 (3~5.5) に比べて大になっており、この助剤の方がステアリン酸カルシウムより粉碎には効果的であることがわかる。また、粉碎助剤を添加した場合には無添加の場合と比較して、固体助剤の場合で約 40%、液体助剤では約 10% 比表面積比の値は大きくなり、助剤添加が粉碎に良い効果を及ぼしていることがわかる。Fig. 8 には粉碎に効果的であった IA60 型攪拌翼によるポリエチレングリコール 0.2wt. % 添加の場合の比表面積平均径 D [μm] と粉碎時間との関係を示した。同図より、比表面積径は粉碎の進行に伴い急激に小さくなり、2hr 粉碎後では平

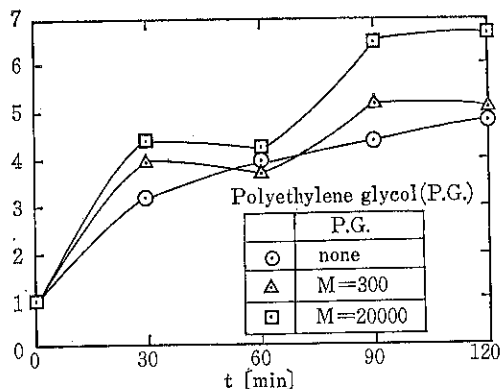


Fig. 7 Variation of ratio of specific surface area of fractured products with grinding time for none of additives and adding polyethylene glycols (IA60 type impeller, $N=5040\text{rpm}$)

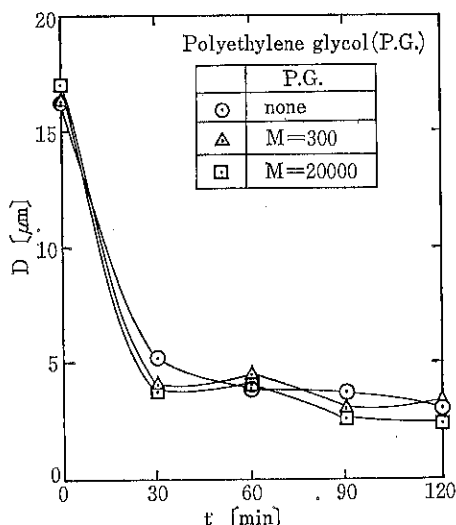


Fig. 8 Variation of equivalent specific surface diameter of fractured products with grinding time for none of additives and adding polyethylene glycols (IA60 type impeller, $N=5040\text{rpm}$)

均粒径は約 $2.5\mu\text{m}$ となった。Photo 1~4 には IA60 型攪拌翼 ($N=5040\text{rpm}$) によって得た粉碎産物の SEM 観察写真を示した。これらの図において、粉碎の進行とともに粒子形状は丸みをおびてくるようになることがわかる。また、特にポリエチレングリコール添加の場合の粉碎産物粒子において、その表面に細かく粉碎された約 $1\mu\text{m}$ あるいはそれ以下の微粒子が多数付着・凝集している様子が観察される。これらの写真より、高速回転攪拌翼による粉碎においては粒子は強力な機械的作用を受け、それによって粒子は微細化され、かつ、粒子表面の

付着性、吸着性ならびに反応性などが著しく増大してくるものと考えられる^{7),8)}。

3.3 攪拌翼回転速度ならびに粉碎エネルギーの影響

Fig. 9 には粉碎産物の比表面積比と粉碎時間との関係に及ぼす攪拌翼回転速度の影響についての結果を示した。この場合の粉碎条件は攪拌翼として IS 型、IA60 型および IC 型を用い、回転速度は 5040rpm と 2520rpm の2段階、粉碎助剤はステアリン酸カルシウムを 0.1% 添加した状態である。一方、比表面積比と粉碎エネルギーとの関係は **Fig. 10**に示すように同一粉碎エネ

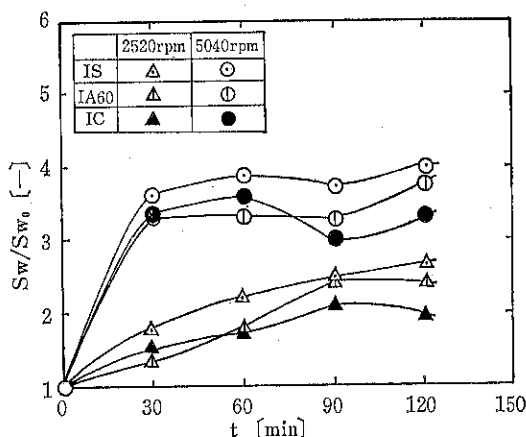


Fig. 9 Variation of ratio of specific surface area of fractured products with grinding time depending on rotational speed of impeller for three different impellers (grinding additive: calcium stearate, $C_w=0.1\text{wt. \%}$)

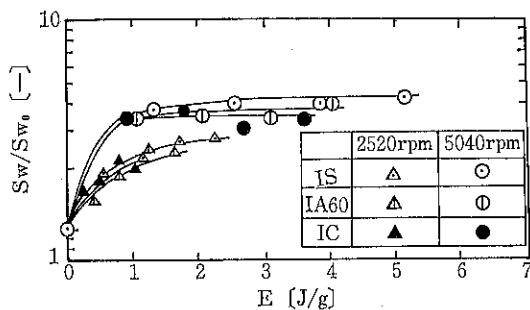
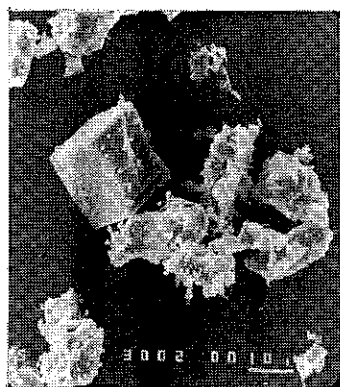
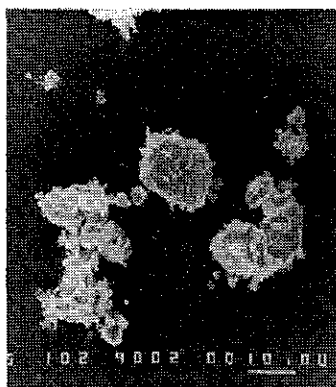


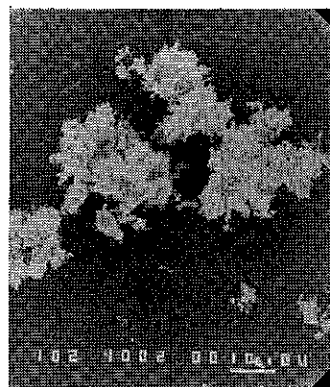
Fig. 10 Variation of ratio of specific surface area of fractured product with crushing energy depending on rotational speed of impeller (grinding additive: calcium stearate, $C_w=0.1\text{wt. \%}$)



t=0 min



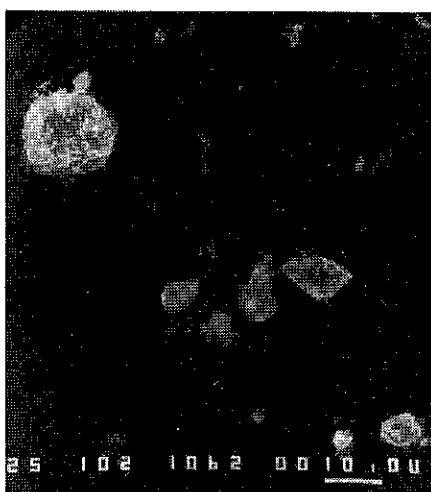
t=60 min



t=120 min

10 μm

Photo. 1 Observation of fine particles of fractured product by SEM
(IA60 type impeller, N=5040rpm, None additives)

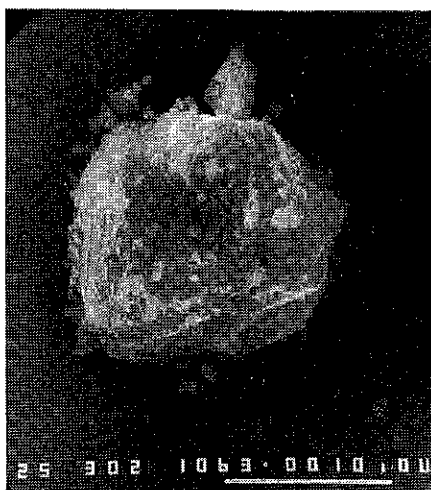


t=60 min

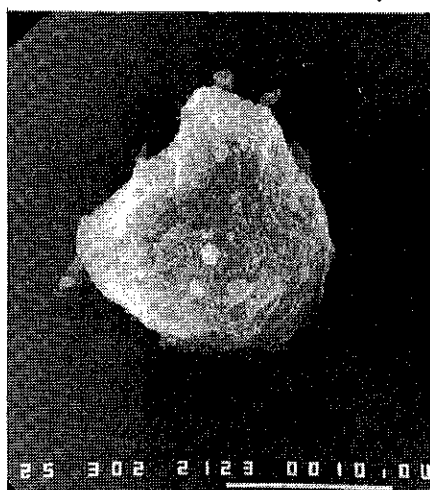


t=120 min

10 μm



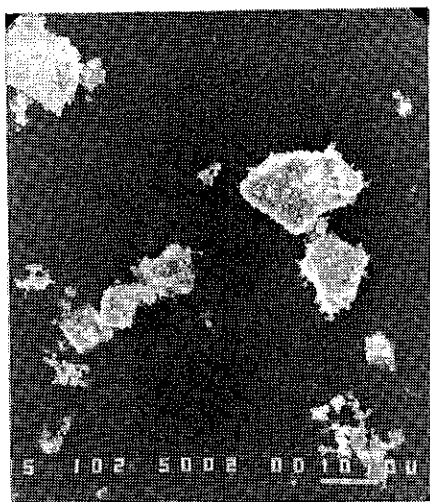
t=60 min



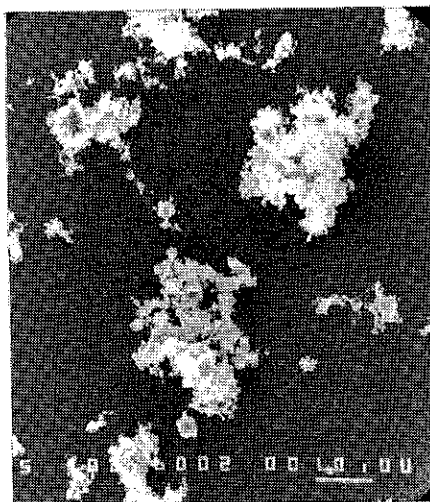
t=120 min

10 μm

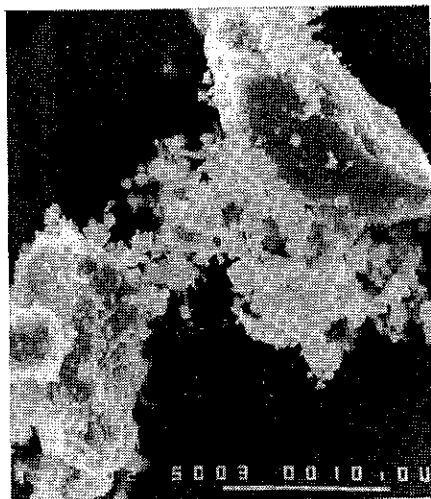
Photo. 2 Observation of fine particles of fractured product by SEM
(IA60 type impeller, N=5040rpm, calcium stearate, Cw=0.3wt. %)



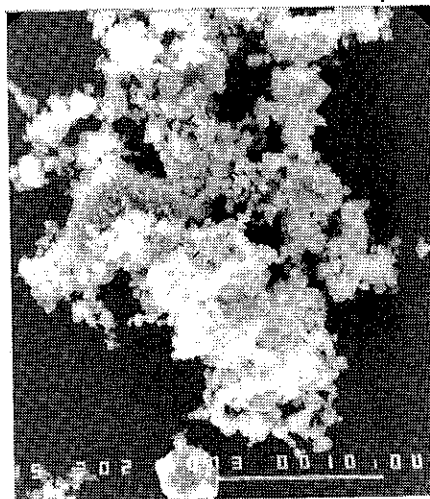
t=60min



t=120min 10μm



t=60min



t=120min 10μm

Photo. 3 Observation of fine particles of fractured product by SEM
(IA60 type impeller, $N=5040\text{rpm}$, polyethylene glycol ($M=300$),
 $C_w=0.2\text{wt. \%}$)

ルギーにおいて高速回転の方が低速回転より比表面積比は大きくなる。したがって、エネルギーを基準にした場合でも翼回転速度は高速にしたほうが粉砕効果は大きくなる。換言すれば、高速攪拌型粉砕法により粉砕を行なう場合、比較的短時間で粉砕は進行し、粒子径は限界値に達するようになる。したがって、段階粉砕方式ならびに分級機を併用することによって、より効果的な粉砕の進行が期待できるものと考えられる。

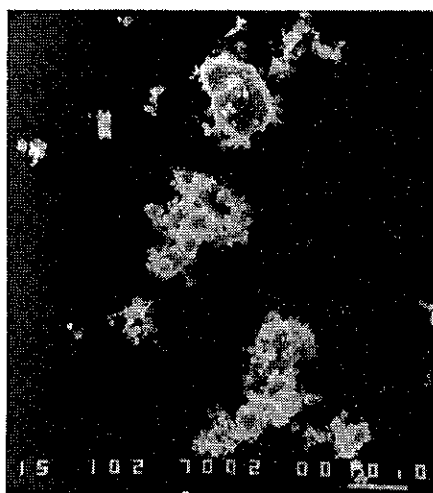
4. む す び

粉砕媒体を用いない高速回転攪拌翼による寒水石の乾

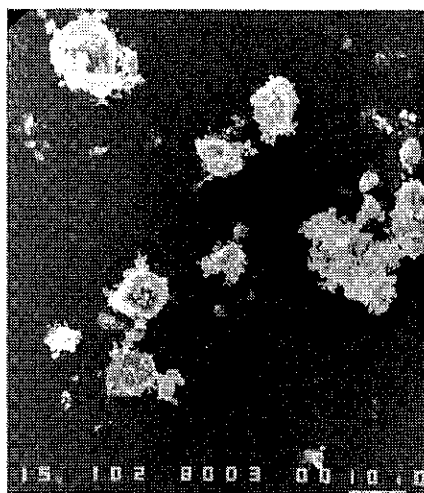
式微粉砕を行ない、主に、粉砕に及ぼす攪拌翼形状ならびに粉砕助剤添加の効果について実験的に検討した。その結果、次のことがわかった。

1) 試料に強力なせん断力、衝撃力を与え、粉体を粉砕槽内全体に流動させることのできる攪拌翼が粉砕には効果的である。その場合、粉砕槽には適当な邪魔板の設置は不可欠である。本実験の場合では IS 型、IA60 型および IC 型攪拌翼が効果的攪拌翼として挙げられる。特に、攪拌翼回転速度 5000rpm 以上では IA60 型が微粉砕に効果的である。

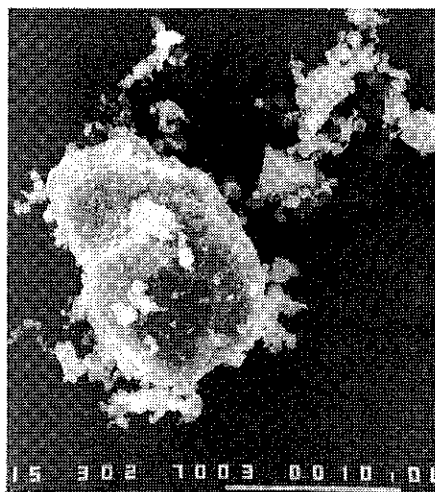
2) 微粉砕に効果的な攪拌翼を用いて粉砕すると、試料



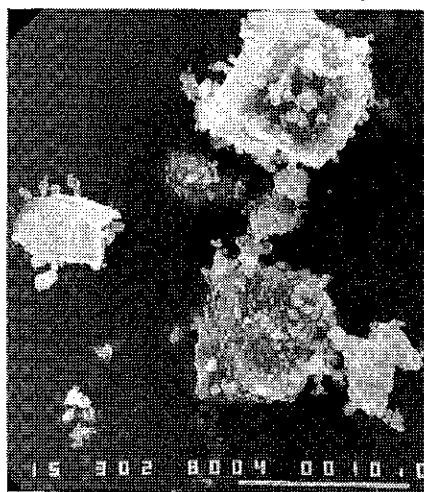
t=60min



t=120min 10μm



t=60min



t=120min 10μm

Photo. 4 Observation of fine particles of fractured product by SEM
(IA60 type impeller, N=5040rpm, polyethylene glycol (M=20000),
Cw=0.2wt. %)

と攪拌翼との衝突に伴う摩擦熱ならびに試料の変形と破壊時に発生する熱のため、粉体の温度は著しく高くなる。また、粉碎の進行とともにサブミクロン粒子が生成し、それ自身およびそれらが粒子表面に付着・凝集するようになる。

- 3) ステアリン酸カルシウムならびにポリエチレングリコールを少量添加すると無添加の場合より約10~40%粉碎は進行する。寒水石の粉碎にはポリエチレングリコール固体助剤が有効であり、IA60型攪拌翼を用い、5040rpm, 2hr 粉碎すると比表面積径は約 2.5μm まで小さくなる。

- 4) 粉碎に要するエネルギーを考慮した場合でも攪拌翼回転速度を速くし、短時間で粉碎を完了させることが重要である。したがって、段階粉碎方式ならびに分級機を併用することによって、より効果的な粉碎の進行が期待できるものと考ええる。

謝 辞

本研究は日本セメント株式会社よりのご援助により実施したものであり、同社関係各位に心から感謝申し上げます。また、粉碎産物の粒度分布の測定に際し、パーテクルカウンターの使用を快く承諾していただいた一関工業高等

専門学校助教授、佐野茂先生に感謝申し上げます。さらに、粉砕産物の SEM 写真撮影に御協力いただいた横浜国立大学工学部先端技術研究センター、島田保昌氏に感謝申し上げます。

使 用 記 号

Cw = 粉砕助剤添加百分率	[wt%]
D = 比表面積径	[μm]
E = 粉砕エネルギー	[kWh], [J], [J/g]
M = 分子量	
N = 攪拌翼回転速度	[rpm]
P _f = 正味の粉砕動力	[kW]
Sw = 粉砕産物の比表面積	[cm ² /g]
Sw ₀ = 供給試料の比表面積	[cm ² /g]
St = 引張強度	[Pa]
Sc = 圧縮強度	[Pa]
T = 温度	[°C]
t = 粉砕時間	[min]

Wi = 仕事指数	[kWh/ton]
x = 粒子径	[m]
Y = ヤング率	[Pa]
ρ = 密度	[g/cm ³]
θ = 傾斜角度	[rad], [°]
ν = ポアソン比	[-]

引 用 文 献

- 1) 神保元二：粉体工学研究会誌, **3** 534. (1966)
- 2) 神保元二：ibid, **6** 69. (1969)
- 3) 神保元二：化学工学, **47** 99. (1983)
- 4) 松山卓蔵：化学機械技術, **14** 69. (1962)
- 5) 神保元二：粉体工学会誌, **22** 380. (1985)
- 6) 諸橋昭一, 大井信一, 八嶋三郎：ibid, **21** 476. (1984)
- 7) 久保輝一郎：メカノケミストリー概論（東京化学同人）(1971).
- 8) 奥田聡：粉体工学会誌, **22** 409. (1985)

特許一言メモ No. 114

——特許の電子出願発足——

特許庁のペーパーレスシステム構築計画により、平成2年12月より特許と実用新案のオンラインを含めた電子媒体による出願受付が開始された。

[電子出願の概要]

1. 対象

- (1) 特許・実用新案の出願、中間書類
- (2) 特実意商の権利設定、権利存続維持の申請書

2. 受付形態

- (1) FD（フレキシブルディスク）の郵送、持参
- (2) 通信回線によるオンライン出願

3. 受付は月曜～金曜 9～20時

土曜（除週休土曜） 9～12時

日曜、祝日、その他休日は受付けせず

なお、電子出願に関する問合せ先は

特許庁電子計算機業務課内 電子出願相談室

電話 03-3503-3800 FAX. 03-3593-7748

（特許情報 NEWS 平2. 12 No. 63ほかより）

また、従来の書類出願も併存されるが、その場合の留意点は112ページを参照されたい。

瞬間真空乾燥装置

“クラックス・システム”

——超微粉製造及び粒子表面処理への応用について——

前川 義裕*

Yoshihiro Maekawa

Table 1 新素材への微粒子の必要性

<奥 田 聡>

(材 料 名)	(粒径範囲)
粉 末 冶 金	500 μ m $\sim$ 10 μ m
ファインセラミックス	1 μ m $\sim$ 0.1 μ m
電子コピートナー	15 μ m $\sim$ 5 μ m
抵抗体, 誘電体, 保護膜材料	5 μ m $\sim$ 0.5 μ m
IC 基板(ZrSiO ₂ ; Al ₂ O ₃ , AlN, SiC, BeO など)	10 μ m $\sim$ 0.1 μ m
コンデンサー焼結磁性体	5 μ m $\sim$ 0.05 μ m (500Å)
膜材料(抵抗, 導体, 誘電体など)	1 μ m $\sim$ 0.01 μ m (100Å)
カーボンブラック充てん電子材料(静電防止, 導体など)	0.1 μ m $\sim$ 0.01 μ m (100Å)
電子コピーキャリア	0.1 μ m $\sim$ 0.01 μ m (100Å)
CVD, スパッター, スクリーン印刷(化学センサー)	0.8 μ m $\sim$ 0.005 μ m (50Å)
金属超微粒子触媒	0.05 μ m $\sim$ 0.005 μ m (50Å)
磁 性 流 体	0.01 μ m $\sim$ 0.001 μ m (10Å)

1. はじめに

新素材への微粒子の必要性については, Table 1 に奥田教授がまとめておられるが多くの場合1 μ 以下の超微粉が必要となる。そして, このようなサブミクロン粒子の製造方法は Table 2 に明石教授がまとめておられるように多くの方法が開発されている。このうち1 μ ～0.01 μ のサブミクロン粒子については, ミルによる湿式粉碎法や液相化学法は適用範囲の広さや生産性等から有力な方法であるが, このような方法では液中に分散したサブミクロン粒子をどのようにして乾燥し, 二次凝集のない乾燥粒子にするかが大きな問題である。

例えば, ファインセラミックス原料を水を媒体としてアクアマイザーやボールミル等で湿式粉碎し平均粒径0.5 μ のスラリーを作ったとしよう。これを普通に乾燥すると多くの場合, 強い二次凝集が起こってスラリーの平均粒径と同じ平均粒径の乾燥粉はなかなか得られない。もし粒径0.1 μ のような超微粒子であれば, より凝集性が強いのが普通である。

Table 2 超微粒子製造法の分類

気 相 法		液 相 法		固 相 法	晶析法	分 散 法
化 学 的	物 理 的	化 学 的	物 理 的	(粉 砕)	固一固相晶析法	液体中分散 固体中分散
電気炉法 化学炎法 プラズマ法 レーザ法 CVD法 その他	抵抗加熱法 高周波加熱法 プラズマ法 電子ビーム加熱法 レーザビーム加熱法 その他	共 沈 殿 加水分解法 均一沈殿法 還元法 重合法 水熱合成法 アルコキシド法 電 解 法 その他	凍結乾燥法 噴霧乾燥法 噴霧熱分解法 その他	ジェット法 ハンマー法 ミル法 分 級 その他	トボタキシーの利用	

<明石 和夫>

* ホソカワミクロン(株), 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

よく知られているように、粒子の凝集の基になる付着力は次のようなものがある。

- (1) ファン・デル・ワールス力 (分子間力)
- (2) 静電引力
- (3) 液架橋による力

そして、(3)液架橋による力是一般に他の力に比し大きいので、スラリーから乾燥されて行くときに粒子間にある液膜が粒子の凝集に大きく影響する。

この液架橋による力Fは等球間及び平面-円錐間で

$$F = \frac{1}{2} \times \frac{b}{R} \left(\frac{b}{r} + 1 \right)$$

と計算されている。

即ち、球の半径(R)及び液架橋部のメニスカスの半径(r)が小さくなればFは大きくなる。更に、rは液の表面張力が大となれば小さくなるので、表面張力が格別大きい水で架橋された微粉が凝集しやすいことと良く一致する。このため、水スラリーのミルによる湿式粉碎を有機溶剤スラリーの湿式粉碎に変更したり、沈殿法等の液相法で超微粉水スラリーを作ったときには、これに水と混合可能な有機溶剤を添加するなどの方法で液の表面張力を低下させることが乾燥に伴う二次凝集を避けるのに有効な方法となる。

さらに、このような有機溶剤スラリーをクラックス・システムで乾燥すると、二次凝集の少ない乾粉が得られ

ることが多くの事例で確認されている。この理由は明確ではないが、クラックス・システムでは後に詳述するように短時間(数秒ないし数分以内)に高速流(最高で音速に達する)中で乾燥され、さらにクラックス・ドライヤーの出口で急激な膨張が生じることが凝集を防止するのに役立っていると思われる。

また、スラリーにカップリング剤、界面活性剤、パイNDER、ポリマー等を溶解しておいてクラックス・システムで乾燥することにより、微粒子表面にこれら表面処理剤の極めて薄い被膜を均一にコーティングして粒子の表面処理を行うことも多くの実績がある。以下、このような用途を中心にしてクラックス・システムの使用法について解説する。

2. クラックス・システムの構造及び原理

ここでまずクラックス・システムの概要について説明をしておこう。

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ファイン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(ファインセラミックスの有機溶剤スラリー)は定量ポンプで定量的にクラックス・ドライヤー(充分な長さを持った二重管型熱交換器を使用する場合が多い)

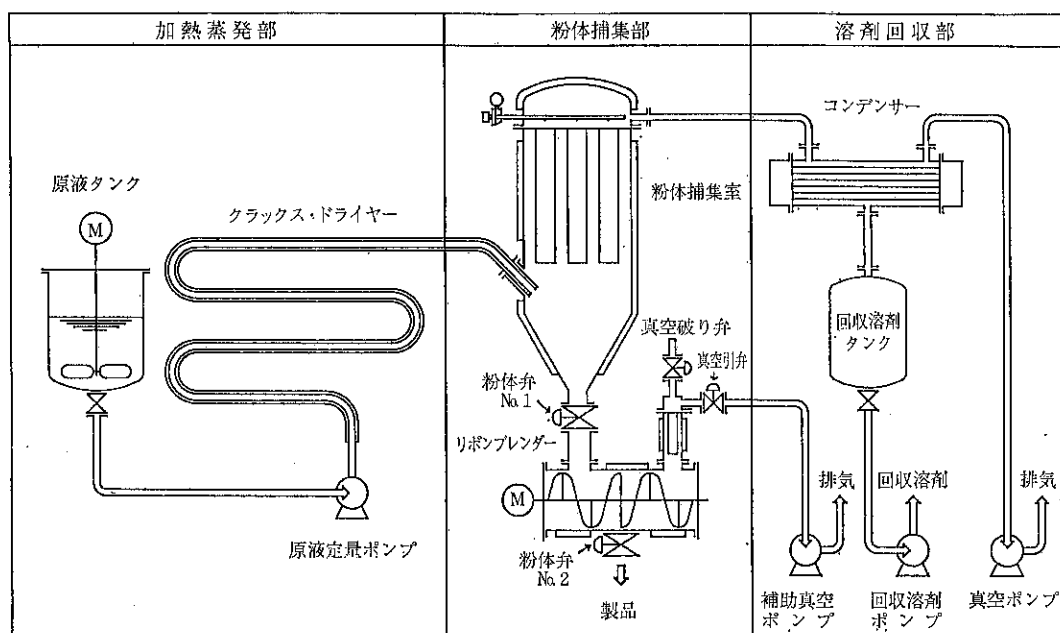


Fig. 1 クラックス・システムフローシート (スタンダードタイプ)

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こる。クラックス・ドライヤーの出口は減圧に保たれた粉体捕集室に開口していて、クラックス・ドライヤー中で蒸発した有機溶剤の過熱蒸気と乾燥されたファインセラミックスの混合物が、クラックス・ドライヤー出口より流速 100m/sec 以上音速程度の高速で粉体捕集室に噴出する。

粉体捕集室中には特殊設計のバッグフィルターが設置されていて、有機溶剤の過熱蒸気と乾燥されたファインセラミックスを分離し、有機溶剤の過熱蒸気はコンデンサーにより完全回収され再利用される。一方、乾燥されたファインセラミックスは一旦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、真空破り弁及び真空引弁等を自動制御することで真空系外に間欠的に取り出される。

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、多くの種類のファインセラミックススラリーから一工程かつ連続で乾燥超微粒子状のファインセラミックス製品が容易に得られ、しかも凝集の少ない製品が得られる。

クラックス・システムで得られる乾燥ファインセラミックスの粒度分布は元のスラリー粒度分布やファインセラミックスの種類、溶剤の種類等で異なるが、平均粒径 1μ 以下のものも比較的簡単に得られる。

例えば、窒化硅素、ボロンナイトライド等のアセトンスラリーを乾燥したところ、全く二次凝集のない微粉が得られた。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い。

クラックス・システムは完全なクローズドシステムで製品、溶剤共に殆どロスなく、しかも安い回収費用で回収できる利点がある。

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クラックス・ドライヤーに送られ、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。

少しでも蒸発が起こ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も急激に大となる。蒸発の進行につれて流動状態は Fig. 2 のように気泡流、スラグ流、撈拌流、環状流等を経て最後は殆どの場合噴霧流となる。

細いクラックス・ドライヤー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、クラックス・ドライヤー出口流速は 100m/sec 以上音速程度の高速

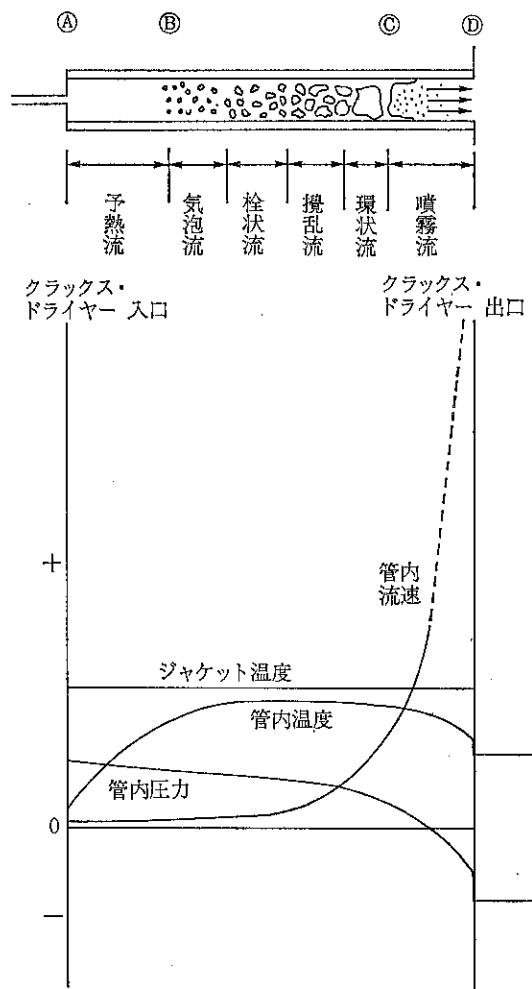


Fig. 2 クラックス・ドライヤー内状態図

となるのが容易に理解されるであろう。

化学工学の常識では細いクラックス・ドライヤー中でスラリーを完全に乾燥すると、クラックス・ドライヤー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こると考えられる。しかし、クラックス・システムではクラックス・ドライヤー中の上記のような高速流のもたらすセルフクリーニング効果がスケールの付着（スケールリング）を防止するのに大きく役立っている。

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、クラックス・ドライヤー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。

また、クラックス・ドライヤーの後半では蒸気は過熱された状態となることに留意して頂きたい。過熱蒸気中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。

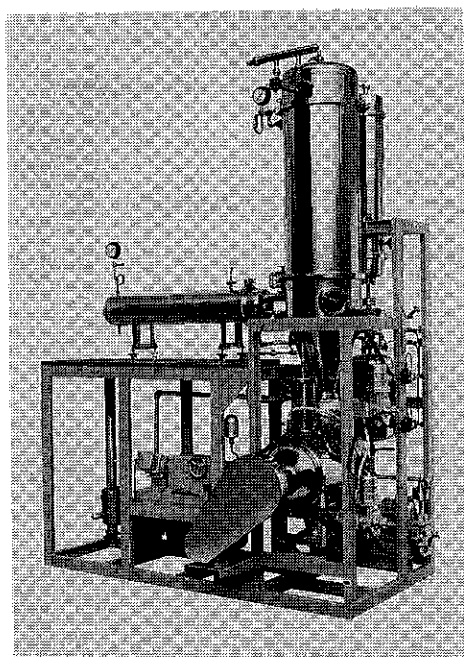
さらに、クラックス・ドライヤー出口では高速で噴射された過熱蒸気が急激な膨張を行うので乾燥されたファインセラミックス粉体は、凝集の小さい状態で捕集されることが大きな特徴である。

Fig. 2 はクラックス・ドライヤー内の温度、圧力、液状有機溶剤残存量、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、処理条件等によって変化する。

3. クラックス・システムの超微粉製造及び粒子表面処理への応用

先に述べたように超微粉の製造方法はいろいろあるが、ミルによる湿式粉碎は有力な方法の一つで当社製アクマイザーの他アトライター、ボールミル等種々の設備が多数販売され、実用されている。

媒液として使用されるのはやはり水が一番多いと思われるが、水を用いると先に述べたように乾燥中に二次凝集が生じ易い欠点があるし、粉砕中に製品の酸化等を起こさせることなどもあって媒液として有機溶剤を用いた湿式粉碎は近年増加してきていると思われる。



また、媒液の双極子モーメントの高い方が粉碎速度が高くなるとの報告もある。

例えば、アルミナ、シリカ、石英ガラス、窒化硅素、炭化硅素、ボロンナイトライド、顔料、染料等各種の材料をアセトン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、ヘキサン等の有機溶剤中で湿式粉碎を行えば、平均粒径 1μ 以下の超微粉スラリーを作ることが充分可能である。

そして、このようなスラリーをクラックス・システムで乾燥すれば先に述べたように多くの場合、二次凝集の少ない乾燥粉体を得られる。湿式粉碎の時に用いる媒液として何が最も良いかは実験によらねばならないが、少なくとも粉砕中に製品との反応や製品の溶解が生じないものを選ぶ必要がある。

さらに、クラックス・システムでの乾燥ということを考えると、沸点 $60\sim 130^{\circ}\text{C}$ 程度の溶剤で蒸発潜熱の小さいものが扱いやすい。さらに、溶剤回収のやり易さから言えば、沸点 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ ぐらいのものが良い。例えば、イソプロピルアルコール、イソオクタン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸イソプロピル、トリクレン、トリクロロエタン、パークレン、クロールベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタン、メチルセロソルブ、アセトニトリル等が扱い易い。

もちろん、塩化メチレン、アセトン、メタノール、ヘキサン等の低沸点溶剤やキシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ニトロベンゼン、エチレングリコール等の高沸点溶剤でも使用可能である。

例えば、Fig. 3 (A) は特殊染料の粒度分布であるが、これをアクマイザーでヘキサン中で粉砕し、クラックス・システムで乾燥すると、Fig. 3 (B) のような平均粒径 0.63μ の乾燥粉末が得られた。湿式粉碎の条件を変更すれば、このような方法でさらに粒度の小さい乾粉を得ることができる。

また、沸点 80°C 程度以内の有機溶剤を用いれば、電子材料のようにコンタミを非常に嫌う場合、クラックス・システムの接液接粉部を殆ど全て弗素樹脂とすることができる（4 基稼働中）。

次に、粉体の表面処理についてのクラックス・システムの応用について述べる。

粉体の表面処理によって希望の粉体物性を得る方法については多くの方法が開発されているが、コーティング及びマイクロカプセル化による方法はその応用の広さなどから有力な方法である。

そして、この場合も媒液として有機溶剤を用いれば、コーティング剤等として水が媒液の場合と比較にならない

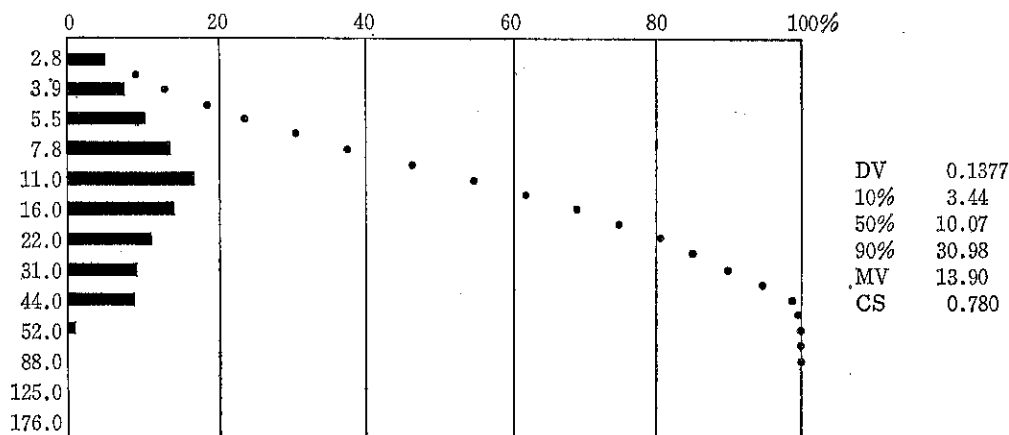


Fig. 3 (A) 染料の粒度分布 針状品 $l_{max}=50\sim80\mu$ 平均粒径 10.07μ

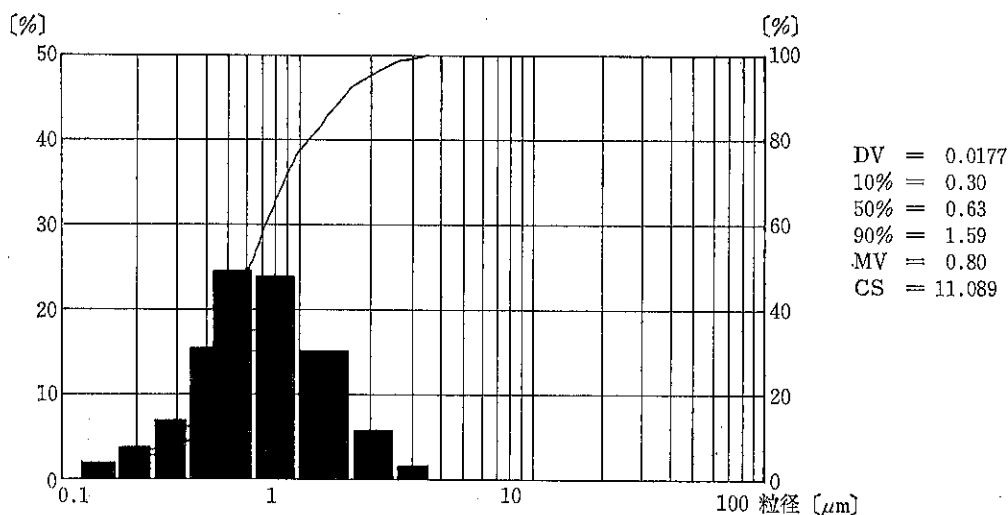


Fig. 3 (B) 染料を溶剤中でアクアマイザー粉砕後クラックス・システムで乾燥した製品の粒度分布
平均粒径 0.63μ

広い範囲のものを選ぶことができるうえに、先に述べたようにクラックス・システムにより二次凝集を少なく乾燥する方法が採用できるメリットがある。

すなわち、Table 3 に示したような方法が可能で点線で囲んだ処理剤析出や後処理は必要に応じて実施すればよい。

また、場合によってはより複雑なコーティング方法を採用することもできる。そして、使用する表面処理剤の種類と期待できる効果については Table 4 にその徴例を示したが、これに限られるものではない。

また、クラックス・システムによる表面処理の特徴については Table 5 に要点をまとめた。

A) フィラーのカップリング剤処理

シリカを有機溶剤に分散させた後、シランカップリン

Table 3 粉体表面処理への応用

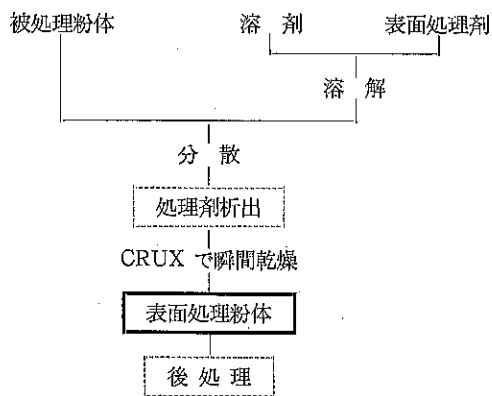


Table 4 表面処理剤の種類と期待できる効果

1) 界面活性剤:	分散性向上
2) バインダー:	造粒性向上
3) カップリング剤:	ポリマーへの親和性, 結合性付与
4) ポリマーその他:	親和性, 撥水性, 撥油性付与 一般化学品 酸化安定性向上, 特殊性能付与

Table 5 特 長

- 1) 非常に薄いかつ均一な被膜をコーティングできる
- 2) 有機溶剤を安全かつ安価に取扱えるので種々の表面処理剤を自由に選べる
- 3) 低沸点の有機溶剤を使用すれば加熱温度も低く, かつ処理時間が短いので熱変質が少ない
- 4) 二次凝集の少ない微粉が簡単に得られる
- 5) 造粒等の後処理で更に目的にあった性状に加工できる

グ剤を少量添加溶解した後, クラックス・システムで乾燥するとカップリング剤で均一にコーティングされたシリカ粉を得ることが出来る。このように処理されたシリカはエンジニアリングプラスチックのフィラーとして用いると, フィラー〜プラスチック間の結合性が良いため高い性能を示すことが知られている。

B) 無機顔料の撥水处理

親水性の無機顔料を有機溶剤に分散させ, シリコーン樹脂等の撥水处理剤を添加溶解後, クラックス・システムで乾燥すると顔料表面に樹脂の薄いコーティングをすることが出来る。必要であれば熱処理等の後処理を行って, さらに撥水性を高めることもできる。

C) ファインセラミックスのバインダーコーティング

ファインセラミックスは成型のためバインダーを添加するが多いが, 有機溶剤中でファインセラミックスを希望粒度まで湿式粉碎し, これにパラフィンなどのバインダーを少量溶解しクラックス・システムで乾燥すれば, バインダーを薄く均等にコーティングしたファインセラミックス微粉を簡単に得ることが出来る。このようにして作った微粉は, 振動篩にかけるだけでも流動性の良い造粒品にすることができる。もちろん, 押出し造粒等も採用できる。さらに, バインダーの添加を均一に行えるので添加量が少なく済み, 焼結前の脱バインダー処理を能率良く行うことができる。

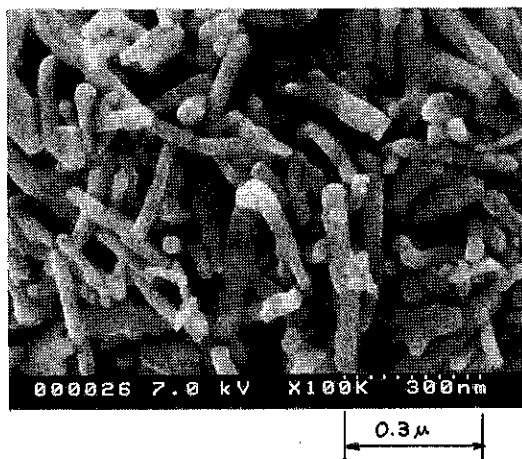


Fig. 4 純鉄磁性粉+樹脂 (×100,000)

D) 磁性材料の保護コーティング

磁性還元鉄粉や希土類磁性粉のような酸化され易い製品も有機溶剤中で希望粒度まで粉碎し, これにパラフィンやポリマー等の保護剤を溶解添加後クラックス・システムで乾燥することにより, 酸化のないしかも凝集の少なく分散性に優れた乾燥製品を得ることが出来る。

そして, 結果的に高い磁性性能を持った製品が得られる。Fig. 4 に磁性還元鉄粉の乾燥品を示す。

E) 高級有機顔料の活性剤処理

高級有機顔料は分散性が悪く, 使用時に溶剤中で長時間の湿式分散を行ったりうで使用している例が多い。

予め適当な活性剤を添加した有機溶剤中で湿式粉碎を行い, これをクラックス・システムで乾燥すれば活性剤処理された分散性の良い顔料粉末を作ることが可能で, 使用時には簡単な分散操作で良い粉末製品を作ることが出来る。

F) 電子材料の乾燥

シリカ系, ガラス系等の特殊電子材料を磁性ボールミルでアセトン中で湿式粉碎し, これを接液接粉部が殆どすべて弗素樹脂製の特種仕様クラックス・システムで乾燥すると, 殆ど凝集のないしかも金属その他のコンタミの非常に少ない乾燥粉末を得ることができる。

G) 液相化学法への応用及び水を媒液としたミル法への応用

沈殿反応等で超微粒子を生成させる方法は通常水溶液中で行われるが, このまま乾燥すると先に述べたように二次凝集を生じ易いことが良く知られている。

このため, 水スラリーに水と混和しうる有機溶剤を添

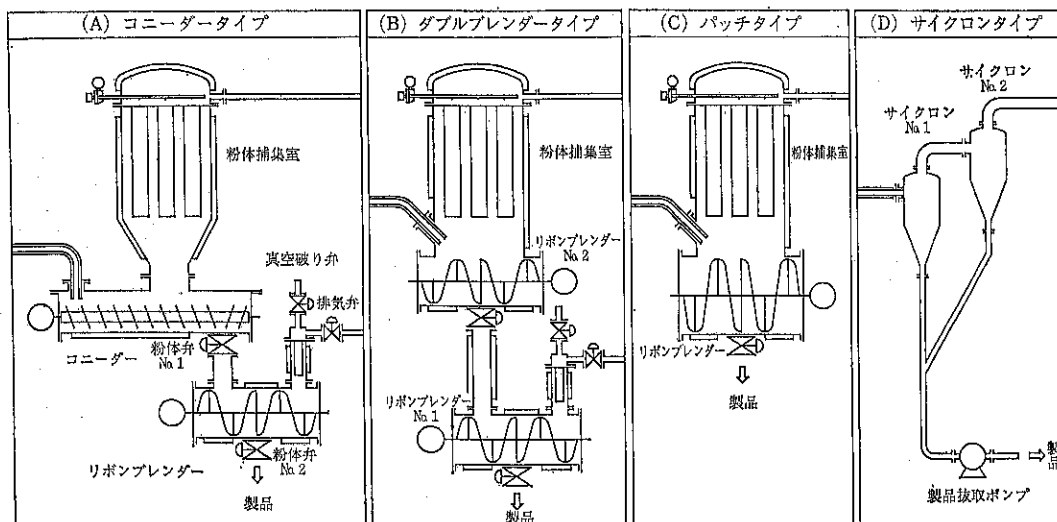


Fig. 5 粉体捕集部の種々の型式

加して乾燥したり、できるならば濾過または遠心沈降等で出来るだけ水を除去してから有機溶剤を添加し（必要であればこの操作を数回繰り返す）て、クラックス・システムで乾燥すると凝集の少ない乾粉を得ることが可能である。

この有機溶剤加法は水を媒液とし湿式粉碎を行ったスラリーについても適用可能で、比較的高沸点の水混和性有機溶剤を使用すれば加熱温度は高くする必要があるが、数%～10%程度の添加でも大きな効果がある場合が多い。（特許出願中）

これは、沸点の低い水がまず蒸発することで実質的に高沸点有機溶剤スラリーを通過して乾粉になるためではないかと思われる。

例えば、ムライト水スラリーにアルコール類を添加し乾燥したり、フェライト水スラリーに少量のエチレングリコールを添加してクラックス・システムで乾燥するといずれも凝集の少ない乾燥微粉末を得ることができる。

なお、水スラリーを乾燥しても二次凝集の起こり難い微粉もあるのでこのようなものは水スラリーのままクラックス・システムで乾燥することもできる。

たとえば、チタン酸バリウム水スラリーや特殊カーボ

ンブラック水スラリー等は、そのままクラックス・システムにより二次凝集の少ない粉体までの乾燥が可能である。しかし、一般的には水スラリーはクラックス・システムで乾燥しようとする、クラックス・ドライヤー中でスケール付着や閉塞が生じる可能性が多い。

4. 終わりに

以上、簡単にクラックス・システムの超微粉製造及び粒子表面処理への成用について説明したが、クラックス・システムの応用はこの他有機溶剤溶液または有機溶剤スラリーから含有する固形製品（一般化学品、染料、機能性ポリマー、中間体、農薬等）を、一挙に粉体ないしは塊状物として取り出すと共に溶剤は回収したり、取り扱いの難しい蒸留塔ボトム液、蒸発缶残渣等から揮発成分を高い収率で回収し、残渣は固形にするなどの使用方法がある。

これらの使用法に対象するためにクラックス・システムの捕集部は、Fig. 1の標準型の他にFig. 5に示したような種々のバリエーションがあり、すべての型式が実用されているが、これらの詳細については別の機会に解説したい。

減圧下での遠心力分級

Particle Size Classification by a Centrifugal Air Classifier under Reduced Pressure

青 木 功* 松 山 卓 蔵*
Isao Aoki Takuzoh Matsuyama

Abstract

Experiments in particle size classification were carried out both under reduced pressure and under atmospheric pressure, using a centrifugal air classifier. The effect of the operating pressure on the cut size and the classification performance was examined.

Experimental results are showed that the variable range of the cut size is larger with decreasing of the operating pressure. At reduced pressure, particles in the micron and submicron ranges are classified with good resolution. It is found that the classification performance under reduced pressure is well explained by particle size at atmospheric pressure are transposed to the particle diameters of equivalent aerodynamics behavior by means of Stokes law. So, the classification characteristics under reduced pressure are affected by that at atmospheric pressure.

However, the sharpness of the classification at the lower operating pressure is deteriorated, showing that the separation efficiency of the finer particles is improved. This is reasonable that the slip factor 'Cunningham correction' is affected by pressure and particle diameter. This problem is desired to solve immediately.

著者摘録

減圧雰囲気下で遠心力分級機を運転し、カニングガム効果が分級性能に及ぼす影響を調べた。

真空度が高くなる雰囲気ほど、分級点は細粒子側に移動する度合いが大きくなり、常圧時 $3\mu\text{m}$ の分級点であったものが 1.33kPa の雰囲気下では $0.06\mu\text{m}$ に小さくなりサブミクロン分級を達成した。減圧雰囲気下において常圧時の粒子径 D_{p1} と同じ挙動を示す粒子の大きさ D_{p2} は D_{p1} にそれぞれのカニングガム係数の比 (C_{c1}/C_{c2}) の 0.5 乗を乗じた値でよく説明できた。従って、減圧雰囲気下での分級性能は常圧でのそれに大きく影響される。減圧分級法で顕著な効果を期待するには高精度分級機を適用する必要がある。

しかしながら、カニングガム係数は雰囲気圧力および粒子径に支配されるため、真空度の高い雰囲気下ほど分級精度は悪化する傾向が認められた。早急に、常圧時での分級精度を維持しながら減圧効果が認められるような方法を確立する必要がある。

1. 緒 言

最近、新素材の開発にあたって、その機能性を向上させる上で、原料粉末のファイン化が進み、サブミクロン

領域での均一な粒子の需要が多い。これに伴って、分級分野においても分級機の開発、あるいは従来技術への改良が加えられ、いくつかのサブミクロン分級例が報告されている。その一つとしてカニングガム効果を利用した減圧分級法がある^{1,2,3,4)}。2.66kPa 程度の雰囲気下では、サブミクロン領域の粒子の沈降速度はカニングガム効果により常圧時の数10倍になり、その挙動は常圧における数

* 関西大学工学部化学工学科
(〒564 吹田市山手町3-3-35)
Tel. (06) 388-1121 (内線 5731)

ミクロンの粒子のそれと同様になる。したがって、常圧において数ミクロンの分級点を持つ分級機を減圧下で運転することによりサブミクロン領域の分級が期待できる。カニングム効果を遠心力分級に利用した研究には田中らの、土井らの研究がある¹²⁾。土井ら常圧において1 μm 程度に分級点を持つ高精度遠心力利用分級機を34.6~9.31kPaの雰囲気気で運転し、分級点をサブミクロン領域に移動させている²⁾。しかしながら、実用風力分級機に分級点は数 μm 程度と考えてさしつかえない。本報では、大気圧での分級点を数 μm とし、カニングム効果を顕著にするため、6.64~1.33kPaの雰囲気気で運転した場合、操作圧が分級点および分級性能におよぼす影響を検討した。その結果を報告する。

2. 減圧下における遠心場での粒子の挙動

遠心力利用強制渦利用固定壁式分級機はロータの回転による旋回流の流れを利用して分級する。したがって、分級点 D_{p50} は粒子に働く遠心力 F_c とロータの中心方向に加わる空気抵抗力 F_d とが等しくなる粒子径となる。粒子に働く遠心力 F_c は次式で与えられる⁵⁾。

$$F_c = (\rho_p - \rho_f)(\pi/6)D_p^3 r \omega^2 \quad (1)$$

一方、ロータの中心方向に加わる空気抵抗力 F_d は粒子が充分小さく、ストークスの抵抗法則に従うものとするれば、次式が成り立つ。

$$F_d = 3\pi\mu D_p u \quad (2)$$

しかし、粒子の大きさが気体分子の平均自由行程と同程度、またはそれ以下になると、粒子の周りに流体の滑りが生じる。このため粒子に作用する流体抵抗力は粒子の周りの気体が連続流体とみなし導かれた Eq. (2) で示される値より小さくなる⁶⁾。この影響を考慮するためカニングムはストークス抵抗法則に対する補正係数を導いた。これを用いると、空気抵抗式は次のようになる。

$$F_d = 3\pi\mu D_p u \times 10^{-6}/C_c \quad (3)$$

ここで、

$$C_c = 1 + [2.46 + 0.82 \exp\{-0.44(D_p/\lambda_m)\}] (\lambda_m/D_p) \quad (4)$$

ただし、

$$0.05 < \lambda_m/D_p < 67 \quad (5)$$

20°C の λ_m は近似的に次の値をとる。

$$\lambda_m = 6.60/p \quad (6)$$

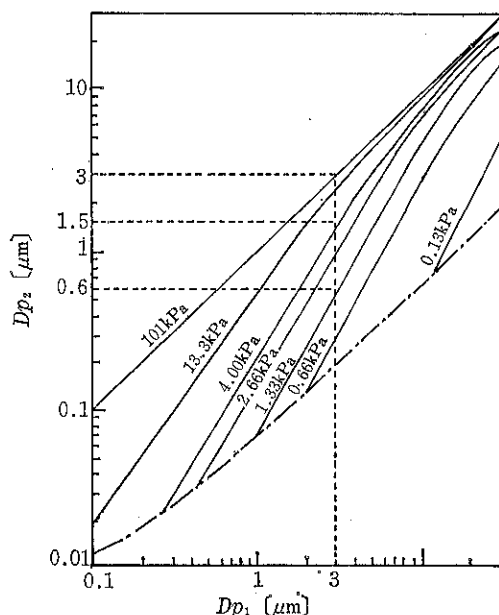


Fig. 1 Relationships between D_{p1} and D_{p2} calculated by Eq. (8)

したがって、分級点は Eqs. (1), (3) を等置することにより次式のように書ける。

$$D_p^2 = 18\mu u / [C_c(\rho_p - \rho_f)r\omega^2] \quad (7)$$

同一装置内では、沈降速度の等しい粒子同士は同じ挙動を示すものと考えられる。 p (kPa)の雰囲気気下において常圧時 D_{p1} の粒子と等しい沈降速度をもつ D_{p2} の粒子は、Eq. (7)を変形し、お互いの沈降速度を等置することにより次式で与えられる⁷⁾。

$$D_{p2} = (C_{c1}/C_{c2})^{0.5} D_{p1} \quad (8)$$

この関係を Fig. 1 に示す。図中、一点鎖線で示したものは Eq. (5) の下限範囲を示す。例えば、常圧において 3 μm の粒子と同じ挙動を示す粒子の大きさは 4.00 kPa の雰囲気気下では 1.5 μm に、1.33 kPa の雰囲気気下では 0.6 μm になる。このように圧力が低下するほど、対象とする粒子が細くなるほどカニングム効果が大きくなり、Eq. (7) で予測されるように分級点は細粒子側に移動する。この現象を利用する減圧下での分級操作は既存の分級機の性能を改善することが期待できる。

3. 実験装置および方法

試作した分級機の概略図を Fig. 2 に示す。分級機胴内に多数のブレードを持った回転ロータがあり、このロータの回転により強制渦を作り粉体に対して遠心力の場を形成する。一方、ロータ外面より内向きに含塵気流を

送り粉体に空気抵抗を与え、ロータ近傍の粉体がこれら二力のバランスにより分級作用を受ける⁶⁾。なお、気流の漏洩については十分に留意し、回転部のシールについては回転軸と駆動部の接続を上蓋部に設置したフェロー

シール（日本フェローフルイディスク製）を介して行った。ロータ部の概留図を Fig. 3 に示す。ロータは円錐形で、その外周に一定の形状を持つブレード12枚を円周に対して直角方向に一定間隔で設置してある。実験装置のフローシートを Fig. 4 に示す。予じめガスメータで検定したロータメータにより流量を計測しながらシリカゲル充填層を経た気流を系内に導入する。流量及び系

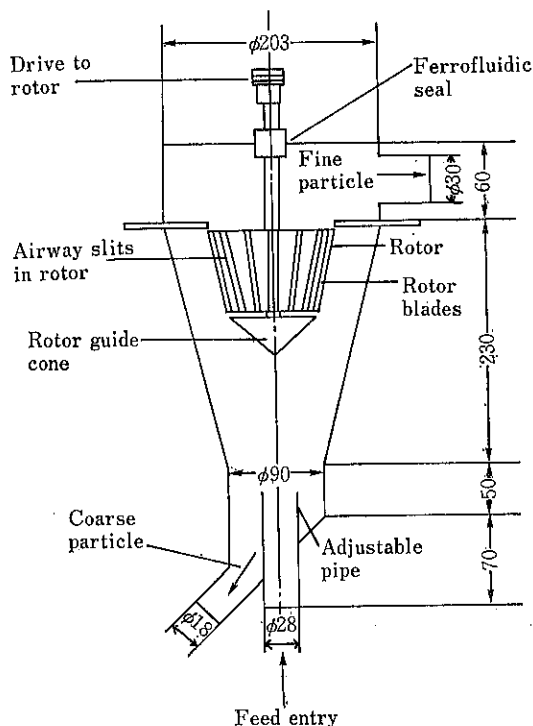


Fig. 2 Schematic diagram of a forced vortex type centrifugal air classifier

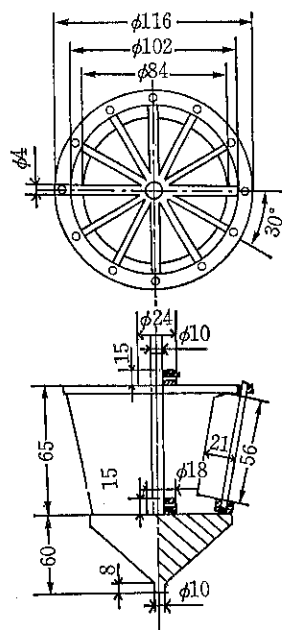


Fig. 3 Details of a rotor

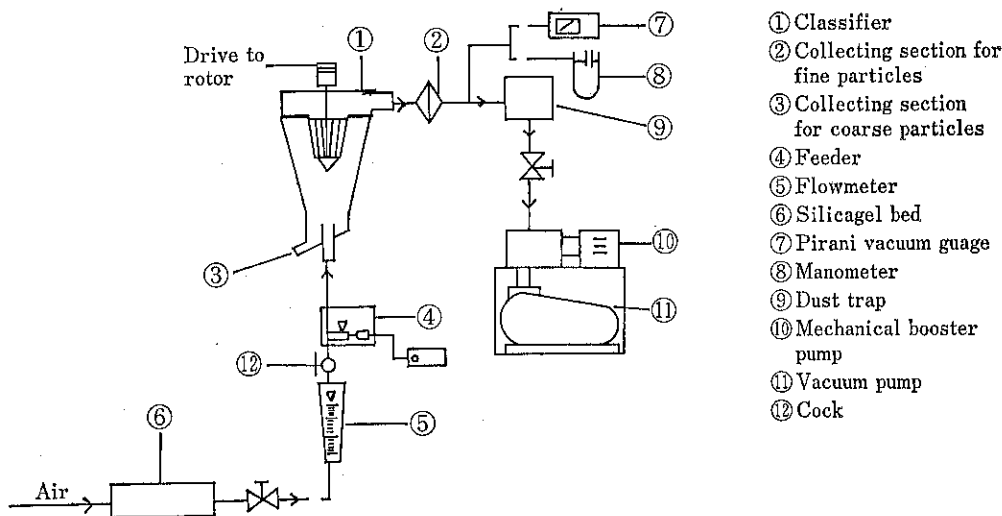


Fig. 4 Schematic diagram of experimental apparatus

内圧が安定すると同時にブラシフィーダーを動作させる。ブラシ式フィーダーで粒子を連続的にかつ定量的に気流中に供給する。用いたブラシ式フィーダは粒子排出口をガラス管先端にした以外は前報のものと同じである⁴⁾。含塵気流を内径 28mmφ の輸送管の途中に設けられたベンチュリ管に圧送される。含塵気流はスロート部によって絞られ高速化される。高速気流中に存在する凝集粒子は気流によって分散され、分級機内に流入する。ベンチュリ管の絞り部および拡り部の角度は双方共 25° とし、スロート部は直径 3mm の黄銅管製である。

気流に乗った状態の粒子はロータ部に送り込まれる。ここで粒子は回転流による遠心力と、半径方向流による抗力を受け、この二力のバランスにより分級が行われる。すなわち、抗力より遠心力が大きい粗粒子はロータの外へ飛ばされ、粗粒子回収部へ、一方、遠心力より抗力の方が強い細粒子は気流とともにロータ内部に流入し、細粒子回収部に導かれる。なお、回収部フィルターはガラス繊維濾紙(アドバンテック東洋綿製, GB100R)を用いた。粗粒子側、細粒子側でそれぞれ回収した粉体を電子天秤で精秤後、粒度測定を行い、これより部分分級効率を求めた。粒度分布は光透過式粒度測定装置 CAPA-300 (堀場製作所) を用いて測定した。試料の分散媒には純水を用い、分散剤は双方の試料とも 0.02M のヘキサメタリン酸ソーダを用いた。なお、関東ロームの場合は超音波洗浄器で 15 分程度の分散処理を行った。系内の排気は排気装置 (日本真空技術機製, YM-100C) を 2 台並列し使い、真空度は 2.66kPa 以下の場合にはピラニゲージを、それ以上の場合には水銀柱マノメータを用いて測定した。なお、常圧時の送風はルーツ型ブロア (東田空気圧縮機製作所製, PSN-1) を用いた。

また、ロータおよびブラシ式フィーダーの回転速度は光電式回転計 (株式会社河電製作所製, TYPE 2603) によって測定するとともにストロボスコープ (菅原研究所製, MS-230) で同期させ確認した。実験に使用した粉体はフライアッシュ (日本粉体工業協会調整, JIS 10 種)、および関東ローム (日本粉体工業協会調整, JIS 11 種) である。なお、粉体は十分乾燥させたのち用いた。入口における粉体濃度は $0.1 \sim 0.5 \text{ g/Nm}^3$ と非常に薄いものとした。

4. 結果および考察

試料としてフライアッシュおよび関東ロームを用い、所定の操作圧で分級した結果を Fig. 5 および 6 にそれぞれ示す。フライアッシュの常圧における分級点を $5 \mu\text{m}$ に、関東ロームのそれを $2 \mu\text{m}$ に設定し、所要の操作圧で運転し、分級点の移動を検討した。前者の場合、2.66kPa

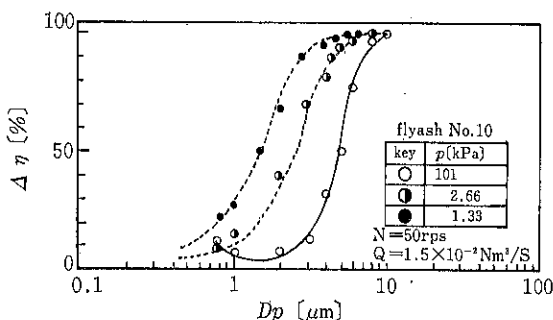


Fig. 5 Effect of operating pressure on partial classification efficiency

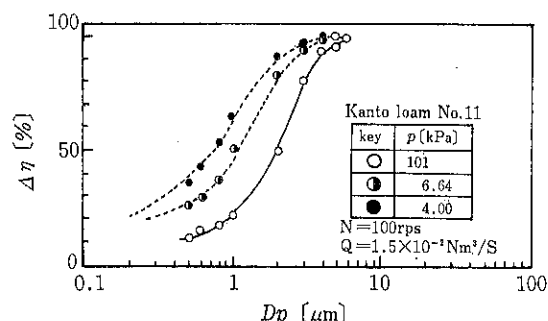


Fig. 6 Effect of operating pressure on partial classification efficiency

の雰囲気下では $2.6 \mu\text{m}$ 位に、1.33kPa の雰囲気下では $1.5 \mu\text{m}$ 位に、後者の場合 6.64kPa の雰囲気下では $1 \mu\text{m}$ 位に、4.00kPa の雰囲気下では $0.7 \mu\text{m}$ 位に分級点が移動することが期待される。図中で点線で示したものは、常圧で得られた部分分級効率曲線をもとに所要の圧力の下で運転した場合の部分分級曲線を予測した結果である。破線はまず、常圧で得られた部分分級曲線より任意の効率を示す粒子径の値を読み取り、この粒子径と所定の操作圧において同じ挙動を示す粒子径を Fig. 1 より読み取る。各効率について同様の所作を繰り返し、得られた値を点綴したものである。実験値は試料、操作圧に関係なく推算値と良く一致し、分級点は予測した値にそれぞれ移動した。したがって、減圧雰囲気下において常圧での粒子径 D_{p1} の粒子と同じ挙動を示す粒子径 D_{p2} の大きさは Eq. (8) を満足する値であることが確認できた。また、減圧雰囲気下での分級性能は常圧時のそれに大きく影響されることがわかった。

部分効率曲線は全体に操作圧が低くなるにつれ細粒子側に移行する度合いは大きくなり、粗粒子側の回収率が大幅に改善されていることが判る。しかし、常圧における細粒子側の回収最大粒子径 D_{p100} の値はフライアッシュ

の場合に比べて関東ロームの方が小さいにもかかわらず、減圧下雰囲気では関東ロームの方が真空度の低い操作圧で運転したため細粒子側へ動く度合いは小さい。

関東ロームを用いて、フライアッシュの場合と同じように細粒子側の回収最大粒子径 D_{p100} を大きく移動させるため、常圧時の分級点を大きく設定し、粒子の挙動をより活発にするため、真空度の高い雰囲気下で運転した結果を Fig. 7 に示す。分級条件は常圧での分級点を $3\mu\text{m}$ に設定し、操作圧を 4.00 および 1.33kPa とした。なお、ロータの回転数は排気装置の能力を考慮して 66rps とした。図中、点線で示したものは Figs. 5 および 8 の場合と同じくそれぞれの操作圧における粒子の挙動を Fig. 1 より推測したものである。推測値は実測値によく一致し、分級点は 4.00kPa の場合は $1.5\mu\text{m}$ ぐらいに、1.33kPa の場合は、 $0.6\mu\text{m}$ ぐらいにそれぞれ移行した。また常圧時の細粒子側の回収最大粒子径 D_{p100} は $6\mu\text{m}$ ぐらいであったが、前者の場合 $4\mu\text{m}$ ぐらいに、後者の場合は $3\mu\text{m}$ ぐらいに移行し、期待通りの結果を得た。Fig. 6 に示した結果と Fig. 7 のそれと比較すると、後者の場合のように分級性能をシャープにし、真空度の高い雰囲気下で運転することにより分級点を大幅に移動させた方が、細粒子側の回収最大粒子径 D_{p100} も小さくなり粗粒子側の回収率は大きく改善されている。しかしながら、操作圧が低いほど、部判効率曲線の勾配はゆるやかになり、分級精度が悪化する傾向を示した。これは雰囲気の真空度が高くなるほど、カニングガム補正効果が大きくなるためである。減圧分級法では分級精度が悪化することは必然的に起こる現象である。常圧での分級精度を維持しながら減圧効果が認められるような方法を確立する必要がある。現状では常圧時の細粒子側の最大粒子径 D_{p100} をできるだけ小さくし、分級点が大きく移動しない雰囲気下で運転する必要がある。したがって、サブミクロン領域の粒子分級で顕著な減圧効果を得るには常圧において細粒子側の回収最大粒子径 D_{p100} を

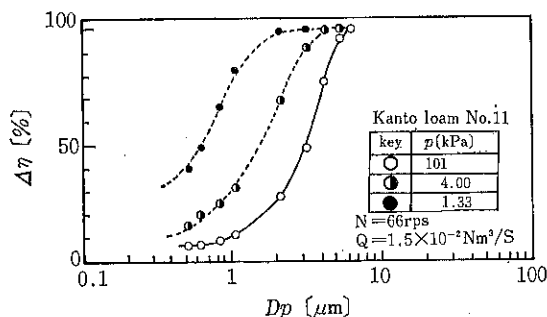


Fig. 7 Effect of operating pressure on partial classification efficiency

$1\mu\text{m}$ 程度にする必要がある²⁾。減圧下での分級は処理粉体が細くなるほど効果的であり、現在問題になっているサブミクロン領域での粒子分級を解決するに有効である。しかし、減圧下での分級性能は常圧でのそれに大きく影響されるため、高精度分級機を適用することで顕著な効果が認められる。

また、減圧下でサブミクロン粒子を取り扱う場合、一次粒子の状態での分級場への供給、装置内での付着など解決しなくてはならない問題が多く残されている。

分級機の性能の改善、サブミクロン粒子のハンドリング技術の確立が今後の課題である。

5. 結 言

遠心力利用強制渦式分級機を減圧下で操作し以下の結果を得た。

(1) 常圧時 $3\mu\text{m}$ の分級点であったものが 1.33kPa の雰囲気下では $0.6\mu\text{m}$ に小さくなりサブミクロン分級を達成した。また、減圧下において常圧時の粒子径 D_{p1} の粒子と同じ挙動を示す粒子の大きさ D_{p2} は Eq. (8) を満足する値でよく説明ができた。

(2) 減圧下での分級性能は常圧でのそれに大きく影響される。したがって、減圧効果を顕著にするには高精度な分級機を適用する必要がある。

(3) カニングガム効果は操作圧、粒子径に支配されるため分級精度は操作圧が低くなるほど、悪化する傾向が見られた。常圧での細粒子側の最大粒子径をできるだけ小さくし、分級点の大幅に移動しない操作圧で運転する必要がある。早急に常圧での分級精度を維持しながら減圧効果が認められるような方法を確立する必要がある。

Nomenclature

C_c	: Cunningham's correction factor	[—]
D_p	: particle diameter	[m]
D_{p50}	: particle diameter at $\eta=0.50$	[m]
F_c	: centrifugal force	[kg·m/s ²]
F_d	: drag force	[kg·m/s ²]
N	: rotating speed of rotor	[rps]
p	: pressure	[KPa]
r	: radius of rotor	[m]
u	: terminal velocity of particle	[m/s]
$\Delta\eta$	: partial classification efficiency	[%]
λ_m	: mean free path of gas molecule	[m]
μ	: viscosity of air	[Pa·s]
ρ_f	: density of air	[kg/m ³]
ρ_p	: density of particle	[kg/m ³]
ω	: angular velocity of rotor	[rad/s]

References

- 1) Tanaka, Z., H. Tanaka, N. Osaka and K. Iino : *J. Chem. Eng. Japan*, 4, 167 (1971)
- 2) Doi, M., Y. Yamada and K. Iino : Preprints of Spring Meeting of the Society of Power Technology, Osaka (1987)
- 3) Matida, U., H. Yamamoto and A. Sugamuma : Preprints of Autumn Meeting of the Society

of Powder Technology, Tokyo (1986)

- 4) Aoki, I. and T. Matsuyama : *J. Soc. Powder. Technology, Japan*, 25, 451 (1988)
- 5) Nihon Huntai Kogyo : "Bunkyu Souti Gizyutu Binran", p. 79, Sangyo Gizyutu Center (1978)
- 6) Kagaku Kougaku Kyokai : "Kagaku Kougaku Jiten", p. 84, Maruzen (1980)
- 7) Smithy, W. B., R. R. Wilson and D. B. Harris : *Environ Sci. Technol.*, 13, 1387 (1979)

特許一言メモ No.115

——特許の書類出願——

特許庁のペーパーレスシステム構築計画により、平成2年12月より特許と実用新案の電子媒体による出願受付が開始された。

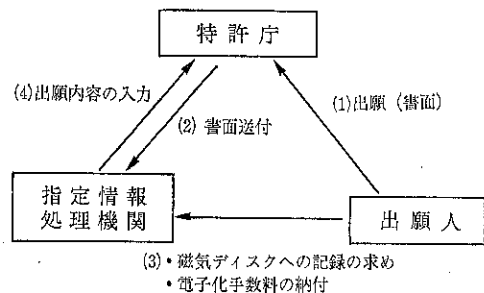
従来の書類出願も併存されるが、その場合特許庁に出願された書類は指定情報処理機関である財工業所有権電子化センターからは磁気ディスクへの記録の求め及び手数料の納付に利用される払込用紙を兼ねた通知を出願人あてに発行する。出願人は出願から30日以内に同センターへ、……記録の求めと電子化手数料を納付することが必要となる。この時の料金は基本料 4,300円＋明細書1ページあたり 800円の合算額であり、例えば明細書10ページの場合

$$4,300 + (800 \times 10) = 12,300 \text{円 となる。}$$

本件照合先：特許庁総務課 Tel.03-3581-1101

(特許情報 NEWS 平成2, 11 No. 62より)

なお、図面については特許庁のサービスで無料となっている。



特許一言メモ No.116

——大きく改正された特許明細書の書き方——

昭和63年より特許、実用新案の明細書の書き方が改正されたが、さらにこの度の電子出願によりその内容が、大幅に改正された。併存する書類による出願でも同様である。

- (1) 用紙がB5判からA4判になった
- (2) 出願人に識別番号制度が取入れられた
- (3) 要約書が必要になった。

その他、沢山改正されているので、この紙面ではとても書きつくせない。詳細は財発明協会発行の参考書をみられたい。

特許編、発行所 (社)発明協会

工業所有権関係申請書式集 書面手続編 (¥ 1,500)

同 FD手続編 (¥ 2,000)

(特許室)

発表論文数から見た、各国の空気輸送の研究活動の比較

森 川 敬 信*
Yoshinobu Morikawa

1. ま え が き

大阪大学に在職した約40年間および停年退官後も、空気輸送ないし固気二相流に関する研究が、筆者の主要な研究分野である。研究に際して、現在までに多くの文献に接してきたので、上記の表題のもとに、研究論文発表者の国籍と、発表年代の比較を試み、この分野の研究の発展過程をふり返ってみた。

2. 発表論文数の比較の方針

本稿をまとめるにあたっては、次のような方針をとった。

(1) 論文集および学会誌に掲載された論文著者のオリジナル論文を対象とする。したがって、同じ内容の論文が、一部体裁を変えるか、オリジナル論文に用いた言語と別の言語で、別の印刷物に投稿・掲載されているものは対象外とした。国際会議およびシンポジウムの Proceeding には、オリジナル論文がその内容を一部書き変えて再録されている場合がかなりあるので、Proceeding に掲載されている論文は対象外とした。

(2) 国籍の異なる複数の著者による論文の場合は、第1著者の国籍を採用した。

(3) 学会の講演論文集、研究発表予稿集、講演前刷集は対象外とした。

(4) 解説および展望記事は対象外とした。

(5) 企業が発行している技報その他の発行物に掲載されているものは対象外とした。

上記の(1)、(3)～(5)もまた、研究者の activity のあらわれであるとする考え方も、当然あるけれども、ここでは上記(1)～(5)の方針をとった。

3. 比 較 表

3.1 高速低濃度空気輸送

Table 1 には、高速低濃度空気輸送の分野の論文が取扱われている。Table 1 の国名の順序は、その国名を英語で表現するときのアルファベット順とした。I～Vの各列における数値は、該当する年代区分の期間中の論文総数に対する各国の論文数の百分率を示している。またVI列における数値は、1924～1989の間の論文総数に対する各国の1924～1989の間の論文数の百分率である。A欄の値は、I～V列の各年代に発表された各論文総数の、1924～1989の全論文数に対する割合である。Table 1 によって、空気輸送ないし固気二相流の分野の研究が、年とともに活発になっていることが明瞭に察せられる。

3.2 低速高濃度空気輸送

Table 2 には、低速高濃度空気輸送の分野における論文についてまとめてある。まとめ方は Table 1 の場合と全く同様である。

3.3 カプセル空気輸送

Table 3 には、カプセル空気輸送の分野における論文についてまとめてある。

4. あ と が き

Table 1～Table 3 によって、国別と年代別の研究状況の概要が推察される。2.(1)で述べたように、国際会議およびシンポジウムにおける Proceeding に掲載された研究発表は除外して取扱っている。1990年5月30日および6月1日に、ハンガリアのブダペストで開催された第4回空気輸送国際会議の Proceeding を例にとれば、全論文数77のうち、東欧圏からの発表論文が67を占め、

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

Table 1 高速低濃度空気輸送の場合

		発表論文数の割合 %					
列		I	II	III	IV	V	VI
年代区分		1924 ~1949	1950 ~1959	1960 ~1969	1970 ~1979	1980 ~1989	1924 ~1989
論文著者の国籍	オーストラリア			0.8	2.7	2.4	2.0
	カナダ		6.0	6.7	2.7	3.2	3.9
	中国					1.6	0.7
	チェコスロバキア			0.8		0.8	0.5
	フランス				1.7	1.3	1.0
	ドイツ	35.3	40.0	32.8	31.3	10.5	23.9
	東			6.7	1.1	1.3	2.1
	ギリシア					0.4	0.2
	ハンガリア		4.0	1.8	0.6		0.8
	印度		2.0	0.8	3.4	2.0	2.1
	イスラエル				0.6	0.8	0.5
	日本		12.0	20.2	27.3	31.0	25.4
	オランダ			0.8	0.6	1.2	0.8
	ポーランド					1.6	0.7
	スイス				0.6		0.2
	スウェーデン			0.8			0.2
	台湾					2.0	0.8
	トルコ				0.6	0.8	0.5
計		100	100	100	100	100	100
A		2.8	8.2	19.5	28.8	40.7	100

Table 2 低速高濃度空気輸送の場合

		発表論文数の割合 %			
列		I	II	III	IV
年代区分		1960 ~1969	1970 ~1979	1980 ~1989	1960 ~1989
論文著者の国籍	カナダ			9.1	5.2
	中国			6.0	3.4
	フランス		7.7		1.7
	西ドイツ	91.7	38.5	21.2	39.7
	イスラエル		7.7		1.7
	日本		46.2	48.5	38.0
	スイス	8.3			1.7
	英国			6.1	3.4
	米国			9.1	5.2
	国				
計		100	100	100	100
A		20.7	22.4	56.9	100

Table 3 カプセル空気輸送の場合

		発表論文数の割合 %			
列		I	II	III	IV
年代区分		1960 ~1969	1970 ~1979	1980 ~1989	1960 ~1989
論文著者の国籍	カナダ			5.9	4.0
	西ドイツ	100	33.3		16.0
	日本			82.3	56.0
	英国		33.3	5.9	12.0
	米国		33.3	5.9	12.0
計		100	99.9 →100	100	100
A		8.0	24.0	68.0	100

そのうちで発表数の多いのはソ連の22, ハンガリアの18, ポーランドの12である. この Proceeding の内容を加味するだけでも, Table 1~Table 3 の中の数値は

大幅に変化する. したがって, Table 1~Table 3 の数値は, 2. の(1)~(5)の方針のもとでの結果であることを強調して, 筆をおくことにする.

特許一言メモ No.117

——公開特許公報英文抄録誌——

公開特許公報英文抄録誌 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (略称「英文抄録誌」)とは, 我が国の最新の特許情報を広く海外に紹介し価値ある技術の輸出促進をはかることを目的として, 特許庁が発行する公開特許公報の英文による抄録誌のこと.

また, 英文抄録誌は1989年7月発行の公開特許公報よ

り日本人出願全部が掲載されており, 対象は IPC の全分野で, M (一般と機械), C (化学), P (物理), E (電気) の技術分野の各フィールドに分かれ, A 4 判1ページ3件 (カード式) 収録で1冊あたり約500件, タイムラグは公開特許公報より約2.5カ月となっている.

(特許情報 NEWS No. 53 平2. 2より)

International Patent Classification	Application Date (D.M.Y)	Priority Country Code	Country Code of the Publishing Office	Priority Application Number	Priority Date (D.M.Y)	Number of other Applications
Applicant	Publication Date (D.M.Y)					
Application Number						
Publication Number (unexamined)						
Title of Invention						

(54) METHOD FOR ELECTROCHEMICALLY MEASURE FINAL POINT OF ORGANIC/INORGANIC REACTION AND ELECTRODE THEREFOR

(11) 61-282651 (A) (43) 20.11.1986 (19) JP (31) 84p.268052 (32) 19.12.1984(12)

(21) Appl. No. 60-285343 (22) 18.12.1985 (33) JP (31) 84p.268052 (32) 19.12.1984(12)

(71) SUMITOMO CHEM CO LTD (72) TADAO SEKIGUCHI (73) TADAO SEKIGUCHI

(51) Int. Cl. G01N27/26, G01N31/16

PURPOSE: To measure the reaction process and final point of the redox reaction, substitution reaction or precipitate-forming reaction of org. and inorg. compounds with good accuracy, by adapting a potential difference titration method or a current titration method by using an electrode of which the detection part is constituted of gold.

CONSTITUTION: A diazo reaction or azo coupling reaction system, for example, an aqueous solution containing 2,6-dichloro-4-nitroaniline and sulfuric acid is introduced into a container 1 receiving a solution to be titrated. A bipolar electrode equipped with detection parts 2, 3 made of gold for detecting potential change with the advance of reaction is immersed in the container 1. Subsequently, a minute current is passed to the electrode from a DC power source 4 and potential change corresponding to the consumption of a titration reagent, for example, sodium nitrite cyclically added from a buret 6 is recorded by a potentiometer 5 to measure the final point of reaction. The excessive quantity of sodium nitrite being an oxidizing agent can be sufficiently grasped as potential change by this measurement. Therefore, a final point can be measured with good sensitivity and a reaction process is monitored and the speed of objective reaction can be adjusted.

E-SPART アナライザによる帯電量測定 に及ぼす空気吸引量と印加電圧の影響

辻 本 広 行* 彼 谷 憲 美*
Hiroyuki Tsujimoto Noriyoshi Kaya

1. はじめに

E-SPART アナライザは粒子の粒度分布と帯電量分布が同時に測定できる特長を有し、その大半がトナーの帯電量測定に使用されてきた。

この装置では電界中を落下する帯電粒子の電極への移動速度をレーザードップラー法で測定するため、粒子の落下通路の空気流れと電極での印加電圧の影響を強く受けることが予想される。この測定条件によって実際に帯電量測定にどのように影響するか十分に検討されていたとは言いがたい。

今回、E-SPART アナライザのユーザからの問い合わせを機会に、このサンプリング孔からの吸引風量と印加電圧の影響について実験的に検討し、吸引風量・印加電圧とも測定に対する最適条件が存在することが確認された。今後、E-SPART アナライザを用いてより精度よく測定するための参考に報告する。

2. 実験装置および方法

測定は電源投入後性能が安定したのを確認してから行うようにした。これは電源投入後光学系、回路系が安定するまで時間がかかり、特にフォトマル劣化時には復調用の IC の周波数変動を招き、測定値に影響を与える場合があるからである。

試料粒子は粒度分布測定のキャリブレーションに使用しているポリスチレンラテックス(PSL)、帯電量測定に当社で標準トナーとして用いている 2 成分マイナス帯電現像剤、そして今回客先より提供があった 1 成分トナー

A~I: 9 種類とこれに帯電させるために 2 成分トナーと同様にパウダーテック製キャリアを使用した。その物性を Table 1 に示す。尚、各実験は各々同一日に行い、温度、湿度変化の影響を無くすように行ったため、温度、湿度の変化は 10%/1 日程度であった。その他の実験方法については実験結果の項でその都度記述する。

Table 1 Physical properties of samples

Saple	Coulter counter dn ₅₀ , dv ₅₀ [μ m]		Pycnometer ρ_p [g/cm ³]
PSL	3.0~3.1		1.0
標 準	7.1	10.8	1.1
A	10.2	13.0	1.531
B	11.2	13.5	1.348
C	10.2	13.0	1.395
D	9.7	12.8	1.545
E	9.5	12.8	1.447
F	9.6	11.5	1.510
G	9.7	13.8	1.460
H	9.6	12.3	1.454
I	9.5	12.6	1.466

3. 実験結果および考察

3.1 測定に及ぼす吸引流量の影響

測定セル部及び、測定部へ至るまでの粒子供給（スリーブ、サンプリングパイプ）部での空気流れは、シースエア（吸引流量）により調整されている。測定セル中心部へ等速にトナーを供給するためには、空気流れは層流に保たれる必要がある。通常、測定における吸引流量は 300~400ml/min（標準流量）に調節され、スリーブ部の最小口径基準に於ける空気流のレイノズル数

* 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

$$Re = \rho U l / \mu = 380 < 2100$$

$$\rho = 1.205 \text{ kg/m}^3 \quad : \text{空気密度}$$

$$\mu = 1.81 \times 10^{-6} \text{ kg/m sec} \quad : \text{空気粘度}$$

$$U = Q/A \text{ m/sec}$$

$$Q = 300 \text{ ml/min} = 5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{sec}$$

: 吸引流量

$$A = 13 \text{ mm} = 13 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \quad : \text{スリーブ最小部口径}$$

$$l = 152 \text{ mm} = 152 \times 10^{-3} \text{ m} \quad : \text{スリーブ最大長さ}$$

で、層流領域にあり、吸引流量計で調節出来る流量の範囲 (100~800ml/min) においても、Table 2 に示すように層流である。また、真比重 1.5 g/cm^3 、粒子径 $10 \mu\text{m}$ 、粒子沈降速度を終末速度として空気吸引流速との相対速度から計算した粒子レイノズル数 Rep についても Table 2 に示すように層流 ($Rep < 2$) である。しかしながら、吸引流量が標準流量より大きい場合や、小さい場合には後記の実験結果に示すように測定値に大きく影響を及ぼすことがわかった。

Table 2 Relationship between Q and Re, Rep

Suction air volume 吸引流量 Q (ml/min)	Reynolds number レイノズル数 Re	Particle Re 粒子レイノズル数 Rep
100	127	0.0054
200	253	0.014
300	380	0.022
400	507	0.031
500	634	0.039
600	760	0.047
700	887	0.056
800	1014	0.064

Fig. 1 に吸引流量と粒子径の関係を整理するが、粒度分布を考慮すると PSL 粒子の最適吸引流量は 200~400ml/min 程度の範囲 (粒子径のみに着目した場合の使用可能吸引流量は 50~500ml/min 程度) にあると思われる。

この原因として、流量が増加すると、検知部での粒子滞留時間が小さくなり、大きい粒子では慣性力が大きく充分な信号が得られないまま、検知ゾーンを通過してしまうものと考えられる。一方、シースエア量が逆に少なくなると、滞留時間は増加するものの、シースエアによる試料粒子の分散、整流作用が低下すると予想される。事実、PSL 標準粒子は粒径が均一であり、吸引量が小さい場合、その影響は認められないが、粒度分布をもつトナーでは、後で述べるように、200ml/min 以下でも粒度分布が大きく偏ってきている。

次にトナー粒子の測定例として、平均帯電量 q/m 値、

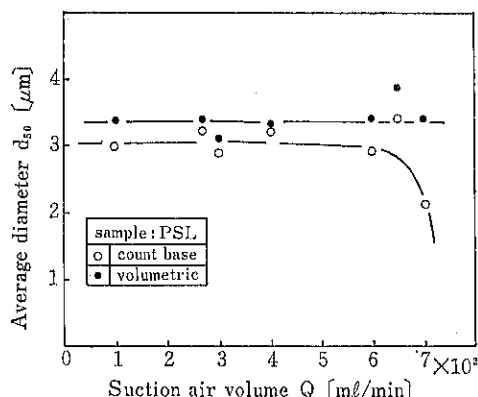


Fig. 1 Effect of the suction air velocity on the measurements.

平均径と吸引流量の関係を Fig. 2 に示す。使用したトナーは当社が標準としているトナーであり、測定に際し測定室で定めた前処理 (回転攪拌機で 10min 攪拌) を施している。PSL 粒子の測定結果と同様に標準流量では良好な粒度分布、帯電量分布が得られるのに対し、流量が 100ml/min 時、600ml/min の例では帯電量分布にはさほど影響は生じないものの正確な粒度分布が得られなくなっているのが判る。また、粒度分布を考慮にいられた使用可能な吸引流量の範囲は 200~450ml/min で PSL 粒子の流量に対応しているのが判った。

上記の結果は測定ゾーン内において粒子及びガス流れが層流範囲にあっても、吸引流量が 200~450ml/min の範囲外では正確な粒度分布測定が出来ていない事を示している。即ち、測定ゾーン内での粒子の最適な滞留時間が存在しこれが粒度分布 (位相遅れ) 測定の精度に密接に関連しているものと思われる。

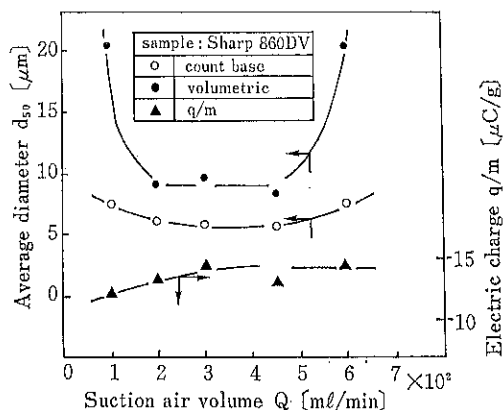


Fig. 2 Effect of the suction air velocity on the measurements.

そこでこの滞留時間について、PSL 粒子を用いて上記の吸引流量との関係を調べてみた。Fig. 3 に滞留時間と吸引流量の関係を示す。粒子の滞留時間（ここでは Dwell time count で表示）は吸引流量の 1 乗に比例し

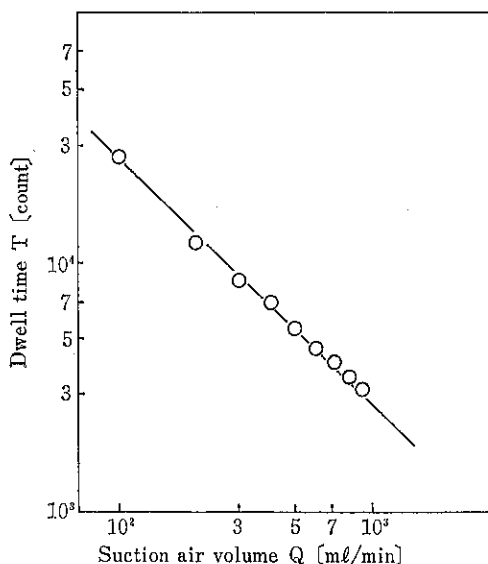


Fig. 3 Relationship between suction air velocity and dwell time.

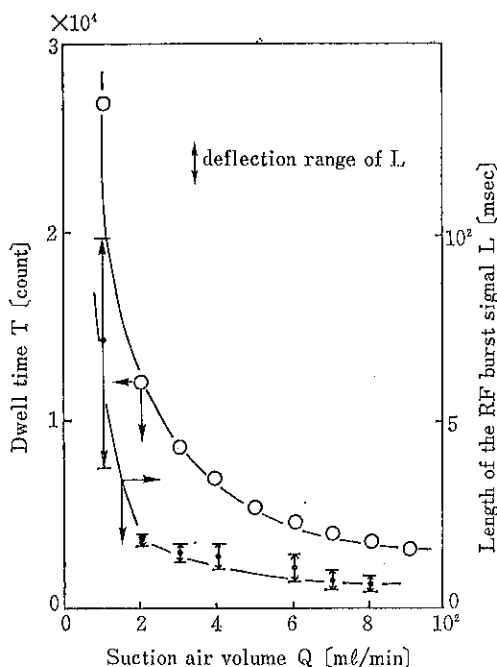


Fig. 4 Relationship between suction air velocity vs dwell time, and length of the RP burst signal.

て減少していることが判る。即ち、粒子は吸引空気に乗る、空気とある一定割合の相対速度をもちつつ沈降していることが判る。粒子の RF パースト 信号の長さや吸引流量、Dwell time の関係を Fig. 4, Fig. 5 に示す。RF パースト信号は吸引流量に対して Dwell time のそれと同様な関係にあることが判り (Fig. 4)、また、Dwell time との相関性が認められる (Fig. 5)。このことから、RF パースト信号長さ時間は粒子の沈降時間と密接に関係してくるものと思われる。尚、使用可能な吸引流量 (200~450ml/min) に対応する Dwell time は 6000~12000 count であり、E-SPART アナライザ測定に際してはこの count 値内で測定を行う必要があることが判った。

更に、Fig. 6 で信号の長さや吸引量の関係から、100

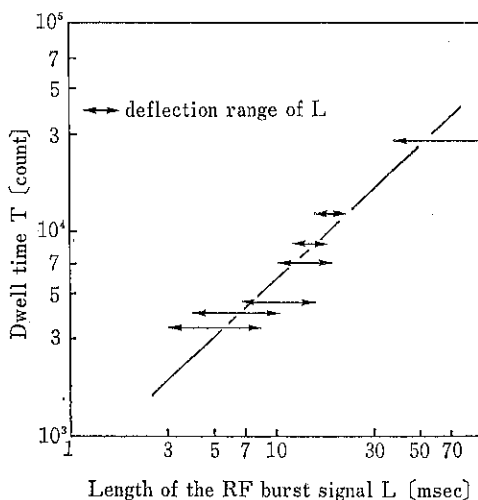


Fig. 5 Relationship between dwell time and length of the RF burst signal.

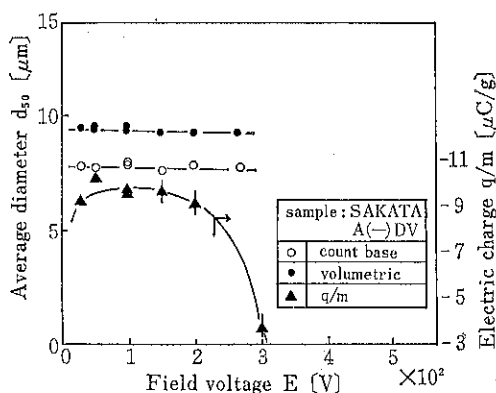


Fig. 6 Effect of the field voltage on the measurements. sample A

ml/min では粒度分布が均一で、かつ粒子密度に差異のない PSC 粒子でも測定されたバースト信号の長さが大きくバラついているのが認められる。このことからシースエアー量が少ないため、シースエアーによる粒子の分散・整流作用が低下していると推定される。

3.2 測定に及ぼす電界電圧の影響

本実験に用いた試料粒子は Table 1 に示す A トナー（マイナス帯電一成分トナー）及び F 記号のトナー（プラス帯電一成分トナー）を、トナー混合比 10wt% になるようにキャリアを混合調製したものを使用した。

Fig. 6～7 に電界電圧に対し平均径及び平均帯電量の全実験結果を示すが、平均径及び粒度分布の顕著な変化は認められなかった。一方、帯電量分布は電界電圧の増加とともにその形状はブロードな分布 (Fig. 8 (a)) からシャープな分布 (Fig. 8 (b)) になり、そしてサイド切れ分布 (Fig. 8 (c)) へと移行し、そのためブロードな分布やサイド切れ分布時の平均帯電量は良好な分布形成時に比べ減少し不確かな値を算出している。

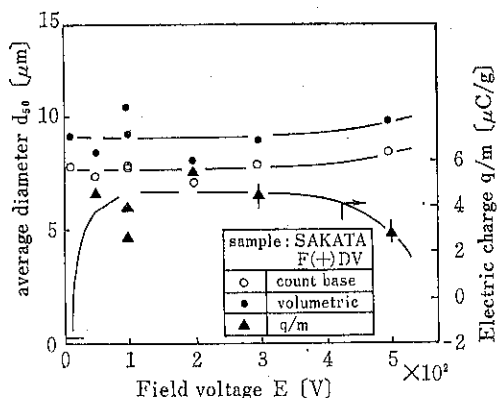


Fig. 7 Effect of the field voltage on the measurements, sample F

両トナーとも電界電圧100Vにおいては良好な q/d 分布が得られるのに対し、電界電圧を下げた例では q/d 分布はブロードに、また電界電圧を上げた例では q/d 分布のサイドが途切れているのが判る。

この結果から判断できる上記のトナーの最適電界電圧

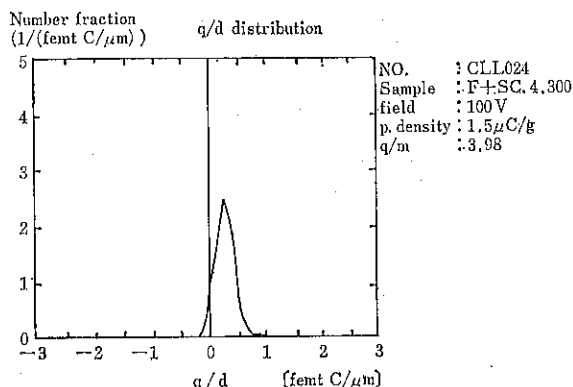
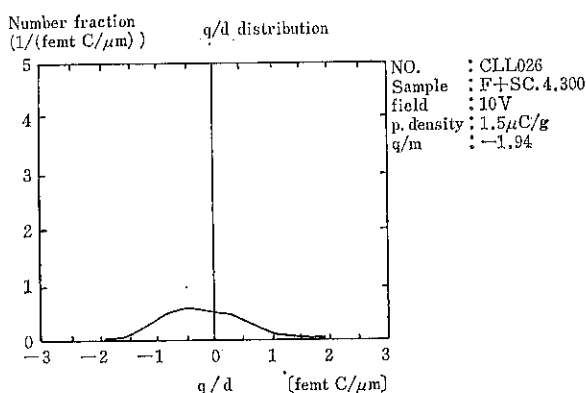
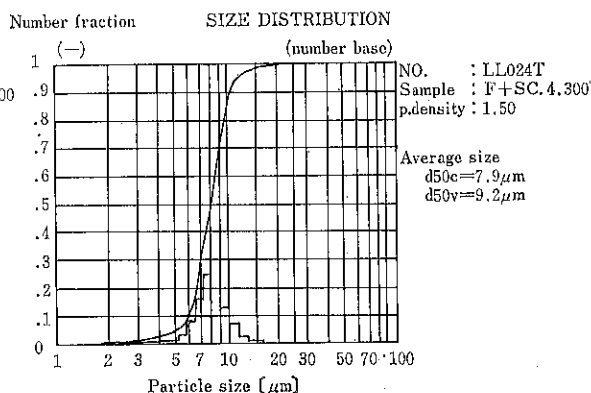
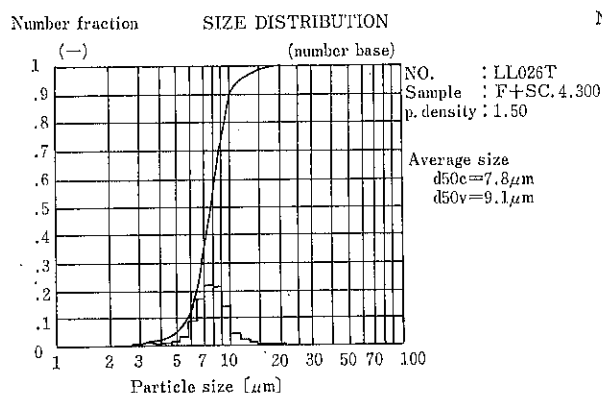


Fig. 8 (a) Effect of the field voltage on the measurements, sample F (a) E=10V (b) E=100V

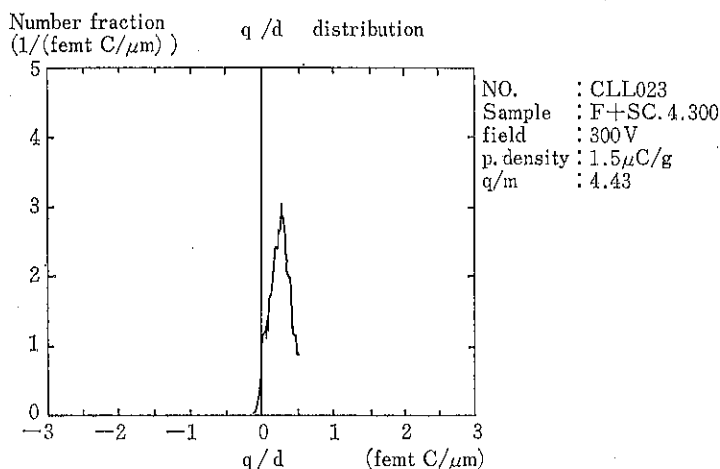
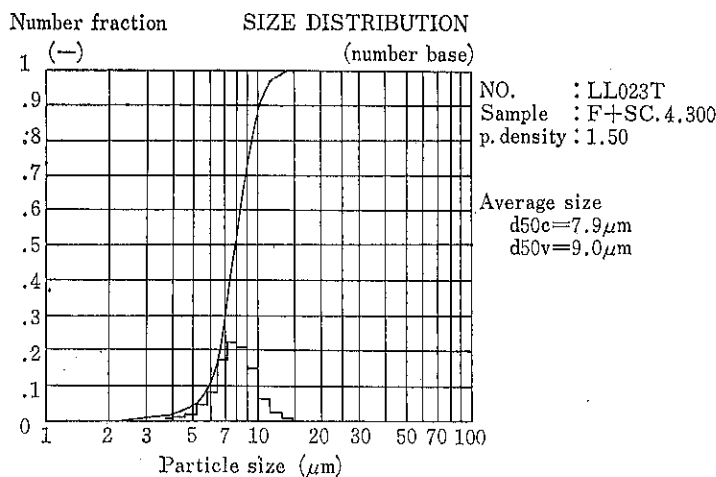


Fig. 8(c) Effect of the field voltage on the measurements.

はAトナーについて50~100V程度、Fトナーについては50~200V程度と考えられ、Aトナーの電界電圧の使用可能範囲の方が狭いことが判る。このq/d分布のサイド切れ現象は主に帯電量測定レンジ(測定可能な水平方向移動速度:ビート周波数 Δf で ± 6200 Hz)を越えていると考えられる。ブローオフ法による平均帯電量値はAトナー($-22.80\mu\text{C/g}$)の方がFトナー($7.43\mu\text{C/g}$)より大きく、そのため同じ電界電圧下でもAトナーの方が水平方向移動速度(ビート周波数 Δf)が大きくなり、高い電界電圧下においては測定可能な水平方向速度範囲($\Delta f=\pm 6200$ Hz)を越えるため使用可能な印加電圧範囲がその分狭くなるものと推察される。

そこで本実験でのビート周波数を計算してみる。E-SPARTアナライザにおける粒子帯電量 q はEq.(1)で示される。

$$q = Ne = \frac{3\pi\eta\lambda da L \Delta f}{2V Cc \sin(\phi/2)} \quad (1)$$

ここで

$\eta = 1.85 \times 10^{-5}$ [kg/m sec]	空気の粘性係数
$\lambda = 632.8 \times 10^{-9}$ [m]	He-Ne レーザー波長
d_a [m]	空気力学径
$L = 2.46 \times 10^{-2}$ [m]	電極間距離
Δf [Hz]	ビート周波数:
	最大 ± 6000 [Hz]
V [V]	電極間電圧:
	0~5[KV]
$Cc=1$	カニングムの補正係数
$\phi = 7[^\circ]$	レーザーの交差角

よって、Eq. (1)は次式のように表される。

$$q = 2.153 \times 10^{-11} \frac{d_a \Delta f}{V} \quad (2)$$

また、粒子1個重量 m は

$$m = \pi d_a^3 \rho_p / 6 \quad (3)$$

で与えられるので、比帯電量 $q/m[\mu\text{C/g}]$ はEq. (4)で

表される。

$$\frac{q}{m} = 4.114 \times 10^{-6} \frac{df}{V \frac{d}{a^2} \rho_p} \quad (4)$$

この Eq. (4) により本実験結果を用いて各測定電圧下でのビート周波数を Table 3 に計算した。ただし、ここでいうビート周波数は平均値となる。

Table 3 中の▲印は Fig. 6～7 の q/d 分布の形状に対応するもので、本計算結果から両トナーとも平均ビート周波数 df が大略 $\pm 3100\text{Hz}$ の範囲を超えると、その時の q/d 分布がサイド切れ分布となることが判った。即ち Eq. (5) で示される $df > \pm 3000$ に相当する水平方向移動速度 v になると帯電量測定が精度よく行われていないことが推察される。

$$v = df \lambda / (2 \sin(\phi/2)) \quad (5)$$

また、 df が $\pm 500\text{Hz}$ 以下の範囲では q/d 分布がブロードとなるのではないと思われる。この q/d 分布形状と平均ビート周波数との関係は次のように考えると理解できる。E-SPART アナライザの帯電量測定原理はレーザードップラー法により Eq. (5) 中の沈降粒子の水平方向移動速度 v を計測し、チャージカウンターにより Eq. (5) に基づき df は計数される。計数された df はマイコン内に用意された 200Hz 毎の 32 チャンネル内に蓄積され、これらのデータは帯電量分布表示に際してパソコンへ転送される。上記の例で q/d 分布がブロードになるような印加電圧が低く計数される平均ビート周波

数が小さい場合 ($df < 500\text{Hz}$)、このビート周波数の幅は平均値 500Hz を持つ $0 < df < 1000$ 程度の左右対称な分布構成が考えられ、これらの df をパソコンへ転送した場合に使用されるチャンネルは全チャンネルのわずかに 1/6 程度と推察される。一方、良好な q/d 分布を得る適当な印加電圧下で平均ビート周波数が $500 < df < 3100$ (今仮に $df = 3100\text{Hz}$ とする) の条件下では、ビート周波数の構成は $0 < df < 6200$ となりチャンネル全域を使用できることになる。両結果を比較すると、チャンネルを多く使用した方が精度の高い測定をしたことになる。これは顕微鏡で言えば高倍率(印加電圧)を上げてみたことと同じような意味を持つ。しかしながら、更に印加電圧を上げ平均ビート周波数が 3100Hz を越えるような場合、例えば $df = 4000\text{Hz}$ では同様にその構成は $0 < df < 8000$ となり、本装置の測定範囲 ($\pm 6200\text{Hz}$) を越える。その結果 Figs. 8～9 に示すようなサイド切れを生じるものと思われる。このようなことから、測定時における印加電圧設定値は平均帯電量を考慮しつつ、平均ビート周波数で $500 < df < 3000$ の範囲に入るように設定する必要がある。

参考までに、Eq. (4) で平均ビート周波数 $df = \pm 3000\text{Hz}$, $d_p = 10 \times 10^{-6}\text{m}$, $\rho_p = 1000$, 1500kg/m^3 で計算した電界電圧 v と平均帯電量 q/m の関係を Fig. 9 に示す。

この関係から電界電圧 100V の条件下では平均帯電量 $q/m = 14.3\mu\text{C/g}$ 以上のトナーを測定すると、その q/d

Table 3 Calculating result of df due to Eq.

sample	Field voltage V[V]	Electric charge p/m [$\mu\text{C/g}$]	Particle size dv [μm]	Beat frequency df [Hz]	Frequency of under d d=13 [μm] [%]	Sharp of q/d di. Figs.10~11
F	10	-1.94	9.1	-57.4	3.3	▲
	50	4.56	8.4	587	1.2	
	100	3.98	9.2	1228	4.9	▲
	200	5.45	8.0	2567	1.0	
	300	4.43	9.0	3925	1.1	↑
	500	2.80	9.6	4704	1.9	
A	30	-9.18	9.5	-906	5.2	
	50	-10.21	9.5	-1680	4.6	▲
	100	-9.71	9.5	-3195	10.5	
	150	-9.71	9.2	-4495	3.8	
	200	-9.11	9.2	-5623	2.4	↑
	300	-3.61	9.3	-3415	2.6	

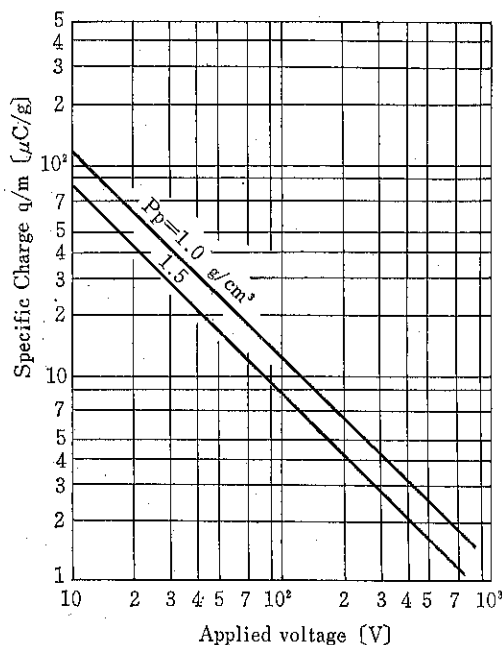


Fig. 9 Optimum field voltage for E-SPART measurement as a function of specific charge

分布はサイド切れ分布となることを示している。また粒子の帯電量 q/m によって電界電圧、すなわち印加電圧には最適値が存在し、その範囲外では印加電圧を変えて測定をやり直した方がよいことがわかる。

4. 結 言

E-SPART アナライザの測定に及ぼす吸引流量と電界電圧の影響について検討したところ、次の結果が得られた。

- 1) 吸引流量は特に粒度分布測定に大きく影響し、その使用可能な流量は 200~400ml/min であり、粒子滞留時間にして dwell time で 6000~12000 count の範囲であった。粒子および気流レイノルズ数が層流条件下においても上記範囲外では 2μm 以下の粒子頻度が増大してくる。また、粒子は吸引空気により空気とある一定の相対速度を持ちつつ沈降していることが推察される。RF パースト信号長さは粒子の滞留時間に対応し、エアータ量が少ない場合、整流作用が低下し、特に粒子の分散が悪くなると推定される。
- 2) 電界電圧は特に帯電量測定に大きく影響し、その最適電圧値は **Fig. 9** に示すようにトナーの持つ帯電量 q/m 値に左右される。そのため設定に際しては、 q/m 値を（ブローオフ法等で測定するか、E-SPART アナライザで 1 度適当な電界電圧下で予備的な測定をするなどして）予測して、Eq. (4) で示される平均ビート周波数が $\Delta f = 1000 \sim 3000 \text{ Hz}$ 程度になるように電圧を設定する必要がある。この平均ビート周波数によって比帯電量 q/d 分布のブロード化、サイド切れ現象も説明することができた。

特許一言メモ

No. 118

——サービスマークの保護——

特許庁は銀行、輸送、観光などサービス分野の企業のシンボルとして使っているサービスマークの法的保護を確立するために、商標法改正案を通常国会に提出し、平成 4 年 4 月から実施の予定。

今までサービスマークについては、商品につける商標

（トレードマーク）と異なり、登録して他人の悪用などから守る制度がなく、産業界及びすでに制度を導入している先進各国から早期の法的整備を求められていた。

（日本工業 平 2. 12. 16 ほかより）

多孔性媒体内の有効物質移動係数推定

—格子モデルによるアプローチ—

Estimation for Transport Properties of Porous Media

—Approach by Network Model—

今駒 博信* Nikolaos A. Vrettos* 岡崎 守男*

Hironobu Imakoma

Morio Okazaki

1. はじめに

多孔性媒体空隙内の物質移動は、移動する“相”に着目すると、空隙内全体に均質な流体が存在しているときの単相系移動と、気・液あるいは液・液の二相が混在しているときの多相系移動、および細孔表面に生じた吸着相中の吸着分子の移動に分類される。さらに移動機構に着目すると、空隙内の気体移動に関する通常拡散・クヌッセン流れ・粘性流れ、液体移動に関する拡散・粘性流れ、吸着分子の表面拡散等のいくつかの移動様式に分類される。

これら各様式の有効移動係数を推定するための第一歩は、多孔体内の空隙構造をモデル化することであろう。例えば単相系粘性流れに対する Kozeny-Carman モデル等、単相系移動現象に関しては、工学的実用に耐える数多くの構造—移動モデルが提案されているが、当然ながらこれらのモデルを多相系へ拡張することは難しく、また拡張できたとしても、単相系のとき充分な物理的意味を有していたモデル内パラメータが、拡張モデルでは単なる 相関パラメータになってしまうこともある¹⁾。

筆者らの従事してきた乾燥工学においても、不飽和状態多孔体内の液状水移動現象に対する理解および工学的応用に適する構造—移動モデルの提案はきわめて重要な課題であり、古くより研究が進められてきた。液状水移動係数は気・液二相系の粘性流れに関する有効移動係数であり、多孔体内空隙の液体飽和度、すなわち含水率に

大きく依存することが知られている。

このような多相系移動現象を説明するための構造—移動モデルとして、空隙モデル、経験モデル、ランダム接続モデル、格子モデルが挙げられる²⁾。空隙モデルおよびランダム接続モデルは、多孔体内空隙の本質的構造特性のひとつである空隙相互の結合に対する考慮がなく、経験的に決定せざるを得ない相関パラメータを含んでいる。経験モデルは現在実用面からは最も有用であるが、当然ながら空隙構造特性との関連によって多相系有効物質移動係数の飽和度依存性を説明することは不可能である。これらの点から考えて、多孔体内空隙相互の結合を考慮している格子モデルこそが、最も将来性に富むものといえよう。

そこで本稿では、多孔性媒体内の有効物質移動係数推定を目的とした数多くの研究の中で格子モデルに基づいたものを取り上げ紹介すると共に、筆者らが最近提案したモデルの簡単な紹介とその研究を始めるに至った動機を述べ、今後の格子モデル研究発展の一助としたい。

2. 格子モデル研究の歴史

多孔性媒体空隙内の移動現象を理解する目的で、空隙構造の格子によるモデル化を最初に試みたのは Fatt^{3), 4), 5)}であった。彼の研究対象は多孔体内の多相系移動現象であり、彼以前に提案された単相系移動モデルではその理解が困難であったことが彼に格子モデルを提案させた動機であった。彼は砂岩の空隙構造を観察して、それまでのモデルでは考慮されていなかった細孔同士の結合を取り上げ、多孔体の静・移動物性をより良く推定するためには、二・三次元の細孔格子でモデル化するのがふ

* 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) 753-5574

さわしいと結論づけた。細孔格子は、次元・細孔相互結合数・細孔の空間的配置・細孔の形状等によって異なるが、彼は物性を簡単に求めるために二次元規則格子(Fig. 1)を考え、すべての空隙は、隣合ったもの同士が互いに結合している円管状細孔として捉えられると仮定した。また径に様々な分布を与えて格子内の細孔径をランダムに決定し、径と長さは反比例するとした。彼はこの二次元規則格子モデルに基づいて、毛管圧と相対透過度(液状水移動係数)の飽和度依存性を推定した。

最初、格子は濡れる流体で満たされ、四方は濡れない流体で囲まれているとする。濡れない流体の圧力 p_c が

増加するにしたがって、濡れない流体と接している径の大きな細孔から濡れない流体が格子内に進入していく。このとき圧力と径には $p_c = 2\sigma/r$ なる関係が成立しているとする。ここで σ は表面張力、 r は細孔半径である。以上のようにして毛管圧の飽和度依存性が求められる。しかしこの方法では、濡れる流体が自由に格子内から流出できるため、最終的に濡れない流体と完全に置換してしまう。これは濡れる流体が必ず残存するという実験的事実と矛盾している。彼は、種々の二次元格子に対して、毛管圧と飽和度の関係を求めた結果、砂岩に対する実測結果を、残存飽和度の問題を除いて定性的に説明で

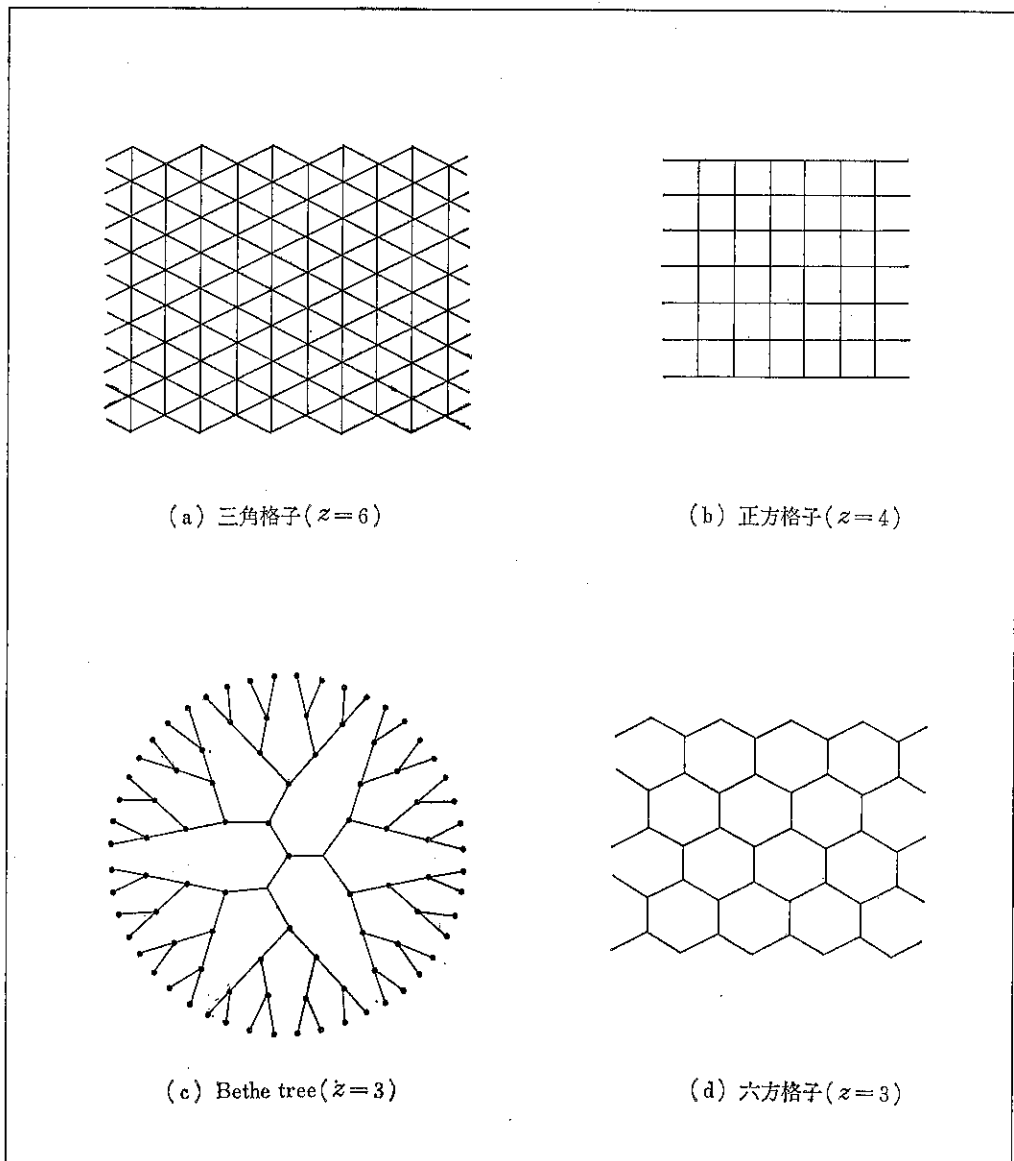


Fig. 1 二次元規則格子例 (z : 細孔相互結合数)

きたとした。また濡れる流体の相対透過度に関しては、格子内細孔ひとつひとつを抵抗器で置き換えたアナログ電気回路を作り、抵抗器を順次取り除きながら電気抵抗を測定して、その飽和度依存性を求めた。

彼の用いた仮定と方法にはいくつかの基本的な問題点がある。第一に、二次元格子と三次元格子は根本的に違う性質をもっている。すなわち二次元格子では濡れる相と濡れない相が格子内で連続相として同時に存在できないのに対して、三次元格子ではそれが可能である。各種多孔体に対する濡れる相と濡れない相の相対透過度実測結果から、多孔体内で両者は同時に連続相として存在していることは明らかである。

第二に、彼は飽和度を減少させる際に濡れる流体の流出経路を考慮しなかった点にある。しかし水銀圧入過程のように格子内が最初真空ならば彼の考えた方法は適用できよう。

第三に、彼の用いた格子寸法が小さすぎたことが挙げられる。多孔体内に濡れない相が進入していく際、ある圧力までは多孔体のごく表面近くまでしか進入できず、圧力が臨界値まで増加して初めて多孔体内全体に濡れない相が広がるという実験的事実から、この種の研究にはある程度の大きさの格子寸法が必要である。

第四は、彼が多孔体内空隙をすべて細孔円管体積に割り当ててしまったことである（ボンドモデル）（Fig. 2 (a)）。一方、空隙をすべて細孔結節点体積と考えることもできよう（サイトモデル）（Fig. 2 (b)）。前者の場合、細孔は体積・移動抵抗とも有しているのに対して結節点では両方とも零である。後者の場合は、それぞれ細孔は移動抵抗、結節点は体積のみを有している。アナログ電気回路と対応させて考えると、飽和度の減少と共に、ボンドモデルでは抵抗器をひとつづつ除いていくのに対して、サイトモデルではある結節点につながるすべての

抵抗器を同時に除かなければならないことになる。現実には、細孔・結節点の両方に空隙体積と移動抵抗を割り当てるべきであろう。

これらの問題の解決を含めて、格子モデルによる静・移動物性推定に関して Fatt 以後多くの研究が行われた。Probine⁹⁾ は三次元格子を用いてボンド・サイト両モデルによる検討をおこない、Dodd and Kie¹⁰⁾ は二次元格子ながら、濡れない流体の進入は三方からとし、残りの一方から濡れる流体が流出すると考えることで、残存飽和度を定性的に説明した。さらに Dodds and Lloyd⁹⁾ は球充填層をモデル化することで細孔・結節点の両方の体積を考慮した。また Chatzis and Dullien⁹⁾ は様々な二次元規則格子に関して、格子寸法の大きさと浸透深さの関係を検討し、表面でのミクロな浸透の影響が、細孔長さの50倍程度以上の深さでなくなることを示した。

一方、Fatt とは別に数理科学の分野では、乱れた媒体の性質を研究するため、Broadbent and Hammer-sley¹⁰⁾ がパーコレーション理論を提唱した。これは、乱れた媒体をA、B二種類のボンド（細孔）またはサイト（結節点）から成る要素より構成された種々の無限規則格子としてモデル化し、例えば要素Aの存在確率変化に伴う格子内のクラスター（隣接するもの同士がつながった要素Aの集合）形成過程を数理的に説明しようとするものである。このとき、ボンドだけに着目する場合と、サイトの場合に分けて考え、前者をボンドパーコレーション、後者をサイトパーコレーション過程と呼ぶ。またこのとき要素の種類分けはランダムにおこなわれる。パーコレーション過程のもつ主要な特性として以下のものが挙げられる。

臨界確率：格子内に無限の広がりをもつ要素Aのクラスターが形成されたときの要素Aの存在確率。

バックボーン分率：要素A全体の中で無限クラスターに属する要素Aの割合。

有効伝導率：全要素がすべてAであるときの伝導率に対する比。

これらの特性に関して多くの研究^{11)~23)}、総説²⁴⁾があるが、すべて規則格子または Bethe tree に対するものであった。Bethe tree は一本のボンドが N 本に分岐しそれらがまた N 本ずつに分岐していくため、通常の格子のような閉ループを内部に形成しない。したがって数理的取り扱いが易しく、各種パーコレーション特性に関して解析的結果を得ることができるため盛んに研究された。

一方多孔体内多相系移動現象に関する分野においても、このパーコレーション理論の考え方に基づいて、細

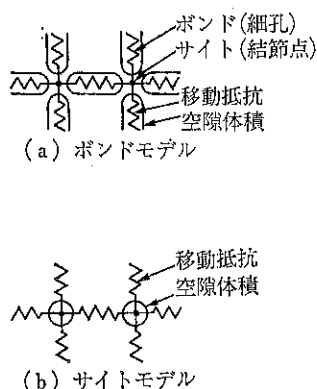


Fig. 2 空隙モデルの体積と移動抵抗の関係

孔内相配置に関する多くの研究が行われている。これらの研究が上述の研究と大きく異なる点は、後者が要素の種類分けをランダムにおこなっているのに対して、前者では流体の流入・出経路を考慮して種類分けをおこなっているところにある。Chatzis and Dullien⁹⁾は、種々の相互結合数、次元をもつ規則格子のボンドを細孔と考え、これに任意の分布関数を用いてランダムに径を与えて毛管圧曲線の推定をおこなった。彼らはボンドパーコレーションによる濡れない流体の浸透過程をシミュレートしてボンド本数基準の毛管圧曲線を計算した。El-Sayed and Dullien²⁵⁾は、砂岩の顕微鏡写真から細孔本数の径に対する分布を推定し、上記の仮定に基づいて水銀圧入実験に相当する計算をおこなったが、このとき彼らは明確な物理的根拠に基づいて細孔径と長さの関係を与えたわけではなかった。Chatzis and Dullien²⁶⁾は、以上の一連の研究で導入した仮定であるボンドパーコレーション過程を、より実際に近いものと考えられるボンドーサイト複合パーコレーション過程（例えば水銀圧入過程ならば、あるサイトとつながったボンド内に水銀が浸入すると同時にそのサイト内にも浸入すると考えたときに生じる過程）を用いて砂岩の水銀圧入過程と相対透過度の飽和度依存性を推定した。Diaz et al.²⁷⁾は、同じくボンドーサイト複合パーコレーション過程の結果生じる残留飽和度について検討したが、いずれの研究においても細孔径分布をBeta関数やWeibull関数等で仮定し、さらに径と長さの関係にも任意性を導入している。他にも多くの研究^{28)~36)}が、パーコレーション過程の検討を目的としておこなわれてきたが、そのほとんどが数値計算によって過程をシミュレートしたものであった。しかしHeiba et al.³⁷⁾のようなBethe treeを用いて二相流の相対透過度を解析的に推定した研究もあった。

以上の研究の主眼はパーコレーション過程すなわち多孔体内への流体の浸入または多孔体内からの流出過程とそれに伴って生じる多孔体内の各相配置である。しかしこれらの研究は同じ規則格子を対象とした場合でさえ、細孔形状等に関する最初の定義の仕方次第で異なる結論に至っており、いまだに議論の絶えない分野である。しかもそのとき有効伝導率（有効移動係数）の飽和度依存性に関しては付随的に研究がおこなわれているに過ぎない。

一方、多孔体内多相系移動現象以外に対する格子モデルの応用では、Koplik³⁸⁾によるクリープ流れ、Burganos and Sotirchos³⁹⁾による拡散といった単相系移動現象に対する研究がある。これらの研究の主眼は、多相系の場合とは異なり、従来は複雑な数値計算によって求

めていた有効移動係数を簡便に推定する方法を提案するものであった。このとき用いられた推定法である“有効媒質理論”に関しては後述する。またRoge and Fogler⁴⁰⁾による流体中の微粒子が多孔体空隙内に入り込んだ結果引き起こされる透過係数の変化に関する研究や、Hoefuer and Fogler⁴¹⁾による酸性流体の透過によって多孔体内固体壁が溶解しその結果生じる空隙構造の変化に関する研究のように、単相系移動現象と他の現象の組合せによる有効移動係数の変化を扱ったものもある。しかし、これらの研究においても多孔体内空隙構造のモデル化に際して規則格子を用いているため、モデルが実在多孔体の構造を正しく反映していないばかりでなく、モデル内パラメータの自由度が大きすぎ、したがって実験結果との比較によってモデルの妥当性を議論するのは困難だろう。

規則格子導入により生じる欠点を克服するため、コンピュータによる計算能力の飛躍的な向上もあって、近年不規則格子による多孔体内空隙構造のモデル化が盛んになってきた。Pike and Seager⁴²⁾、Seager and Pike⁴³⁾は、二次元および三次元空間内のランダムに配置した点に基づいて不規則格子を作成し、そのパーコレーション過程を検討した。また、自然界の空間分割パターンをよく表していると最近話題となっている“ボロノイ分割”を応用した不規則格子モデルに関する研究もいくつかある^{44),45)}。ボロノイ分割法に関しては後述する。Jerault et al.^{46),47)}は、ボロノイ不規則格子のもつ各種特性をボンド相互結合数と次元が等しい規則格子と比較し、パーコレーションと伝導特性に関して両者の差は小さいと報告している。しかしこれらの研究は、ボロノイ分割を多孔体内空隙構造モデル化のために応用して、空隙内移動現象を明らかにすることを意図したものではなく、多結晶より成る固体内移動現象（例えば電子・熱伝導）理解に対する興味から生まれたもののようである。不規則格子による多孔体内空隙構造のモデル化に関する研究としては他にKoplik and Lasseter⁴⁸⁾、Chu and Ng⁴⁹⁾が挙げられるが、これらはボロノイ分割ではなく、研究対象の空隙構造に対する観察結果に基づいたものであった。

3. 規則格子モデルの限界と不規則格子モデルの可能性

前節では多孔体内空隙構造とその有効移動物性推定に主眼を置いて格子モデルに関する研究を概観してきたわけであるが、ここでFatt以来三十余年間続けられてきた格子モデル研究の現状を筆者なりに総括してみよう。

まず規則格子により空隙構造をモデル化した場合、単相系移動現象を取り扱う限りは有効媒質理論により格子の有効移動係数を精度よく推定できる。多相系移動現象のときは空隙内の各相配置に関して議論が多いので簡単にはこれを推定できないが、もし相配置が既知ならば、単相系と同じく有効媒質理論により有効移動係数が推定できよう。しかし実在多孔体の中でその空隙構造が空間的規則性を有しているものは数少ない。空間的に不規則な細孔構造をもつ一般の多孔体に対して規則格子モデルを用いるとき、細孔相互結合数と細孔径・長さ分布に任意性を導入せざるを得ないためモデルの自由度が大きく、したがって実験結果との比較による妥当性の検討が困難である。

一方、実在多孔体の空隙構造と類似した不規則格子モデルとして現在最も有力なのがポロノイ分割を応用した格子であろう。ポロノイ分割をうまく利用すれば、その分割原理より細孔相互結合数および径と長さの関係を同時にしかも任意性を排除して決定可能である。しかし残念ながら従来規則格子に対する有効媒質理論を用いて不規則格子の有効係数を推定するのは難しい。したがって多相系はもちろん単相系に対する有効移動係数も簡便には推定できず、そのためには直接複雑な数値計算に頼る他ない。また多相系移動現象理解に不可欠な空隙内各相配置に関しては、規則格子の場合と同様の問題が残っている。

不規則格子モデルは、以上述べたように多孔体内空隙構造モデルとしてきわめて大きな可能性をもっている反面、規則格子の場合は有効媒質理論によって簡便に推定できる有効移動係数を複雑な数値計算によって求める他ないという重大な問題を有している。そこで筆者らは最近、粒子充填層およびそれを原料とした多孔質固体を対象として、空間配置が不規則な格子を用いて空隙構造をモデル化し^{50),51)}、その有効移動係数の簡便推定法を提案した^{52),53)}ので、以下にその概略を述べることにしたい。

さて実在多孔体と類似な構造をもつものとして、空間的配置が不規則な格子を導入した場合、規則格子の場合と比較して新たに生じる困難として(a)実在多孔体の空隙構造と類似な不規則格子をどのようにして作成するのか？ (b)細孔径・長さ・傾斜角の異なる細孔から構成される不規則格子の有効移動係数をいかに簡便に推定するのか？ の二点が挙げられる。筆者らは(a)に関して現時点で最も実在多孔体の空隙構造をうまくモデル化できると考えられる“ポロノイ分割法”(b)に関して規則格子に対して最も成功した手法である“有効媒質理論”を応用することでこれらの困難を克服しようと考えた。

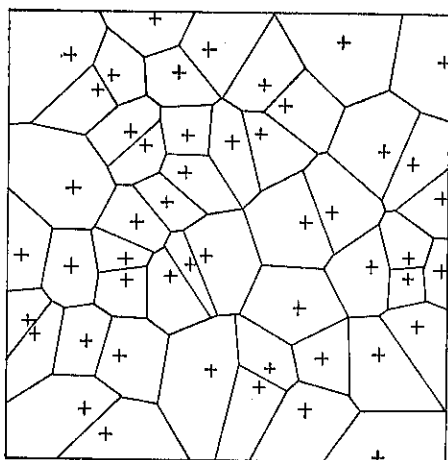
以下の部分では、初めにポロノイ分割法と有効媒質理論の概略を紹介する(第4, 5節)。次にポロノイ分割法を応用して作成した粒子充填層内不規則細孔格子の構造(第6節)、規則格子版有効媒質理論の不規則格子版への拡張とそれを応用した不規則格子に対する単相系有効移動係数推定法(第7節)について順次述べることにする。しかしKozeny-Carmanモデル等の既往の単相系移動モデルは、衆知のように充分な実用性を有しており、いくら実在多孔体の空隙構造を十分に反映しているとはいえ、有効移動係数推定だけのために筆者らが提案した不規則格子モデルのような複雑なものを利用するまでのことはないだろう。

本モデルが必要なのは、例えば多相系移動現象のひとつである乾燥における液状水移動係数の含水率依存性の推定である。このとき不飽和多孔体内の細孔は水で満たされているものと空気が入り込んでしまったものに分類できる。含水率が低くなるにしたがって、次第に水で満たされた細孔は少なくなり、それと共に水の流路が変化していく。このときもしどの細孔が水で満たされているのかを知ることが出来れば、このような多相系有効移動係数を本モデルを用いて推定することも可能であるが、一般に多相系移動現象では、どの細孔が水であるいは空気で満たされているのか？という大きな問題点があり、残念ながら簡単には本モデルを適用できないのは前述したとおりである。

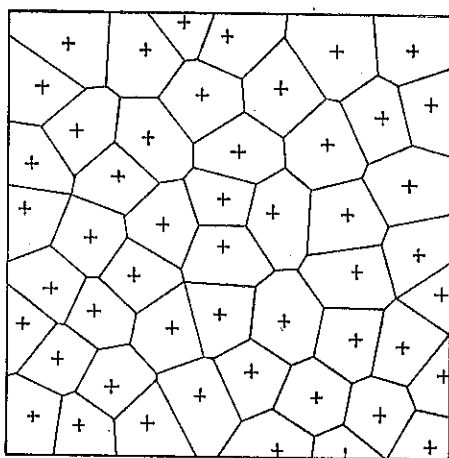
そこで第8節では、簡単な相配置モデルを導入して有効移動係数の飽和度依存性を直接数値計算と有効媒質理論の両法により求め、不規則格子版有効媒質理論の限界について述べ、第9節では、不規則細孔格子モデルの実用性を検証する目的で、単相系移動現象でありながら、多孔体内の流体移動経路が次第に変化する系として、空隙率の低下と共に径の小さなものから順次細孔が消滅していくような多孔質固体を作製し、その有効移動係数の空隙率依存性を実測した結果およびこれを不規則格子モデルによる推算結果と比較検討した結果について述べる。

4. ポロノイ分割法

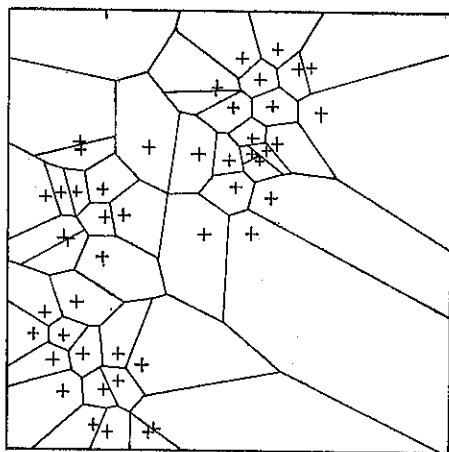
ポロノイ分割の歴史は古く(Dirichlet⁵⁴⁾, Voronoi⁵⁵⁾、分割により得られた多面体はポロノイ多面体として知られているが、最近様々な分野で活用され始めている。例えば、恒星間に存在する物質に関する研究^{56),57)}、パーコレーション理論への応用^{45)~47)}、金属内の結晶成長⁵⁸⁾、液体構造に関する研究^{59),60)}、多孔体の変形や微細クラックに関する研究⁴⁵⁾、ガラス転移⁶¹⁾、粒子充填^{62)~67)}、アモルファス金属の構造⁶⁸⁾、に関する諸研究等が挙



(a) ポアソン配置



(b) 規則型配置



(c) 集中型配置

Fig. 3 典型的点配置パターンとそれに対するポロノイ分割 (二次元空間, + : 配置点)⁷⁶⁾

げられる。また分割法そのものに関する研究も盛んであり、より効率のよい計算アルゴリズムの開発を目指している^{69)~75)}。

空間的に不規則な配置をもつ細孔格子を、ポロノイ分割に基づいて作成する場合を考えてみよう。理解の容易さを考えてここでは二次元の場合を例にとって説明する。いま平面上に多数の点が配置されているとする。この点は例えば粒子充填層の場合は各粒子、また岩石の場合ならば各結晶粒の幾何学的中心と考えられる。さてポロノイ分割法とは“空間内のすべての点を最近接配置点に割り当てることにより生じる境界面を分割面とする方法”であると定義されるので、これらの点配置にしたがってポロノイ分割をほどこせば、空間は一義的に分割され、多数の多面体の集合として取り扱えることとなる。

Fig. 3に例を示す。これから明らかなように本分割法は二次元の場合、上記の定義で空間を平面に、面を線に読み換えることに相当する。最初の点の配置法次第で多様なパターンの分割線を得ることが可能であり、例えば Fig. 3(a)はポアソン分布に従って、(b)は等直径の円を最密に充填したときの円中心に従って、(c)は平面の一部に点を集中させて配置し、ポロノイ分割をほどこした結果である⁷⁶⁾。得られた分割線を細孔と考えたとき、例えば分割線長を細孔長、分割線から最も近い配置点から分割線までの最短距離を細孔径と関係づければ、径・長さ分布をもった不規則細孔格子が得られることになる。以上より、最初に点の配置さえ適当な方法で決定すれば、ポロノイ分割に基づいて細孔径・長さ分布は一義的に決定できる。

5. 有効媒質理論 (Effective Medium Theory)

この理論は P. Weiss の平均場近似の概念に基づき、様々な値をもつ要素より成る系の有効物性を精度よく推定する方法のひとつであり、化学工学においては Bruggeman⁷⁷⁾, Landauer⁷⁸⁾ により分散系の有効熱伝導率の推算に応用されたのがその初めであろう。格子系に対しては Kirkpatrick^{19), 24)} が異なる伝導率をもつ規則格子に対して応用したのが最初である。彼の理論はボンダー・パーコレーション過程の有効伝導率推定に対応しており、臨界点近傍を除いてはよい近似を与えかつその取り扱いが簡便であることから、種々の有効移動係数の推定に応用されている。また臨界点近傍の近似精度の向上^{79)~81)}や、サイト等の他のパーコレーション過程への適用^{82)~84)}に関する多くの研究がある。Koplik⁸⁵⁾ は、Kirkpatrick の規則格子版有効媒質理論を、種々の規則格子中のボンダーに様々な伝導率分布を与えて詳細に検

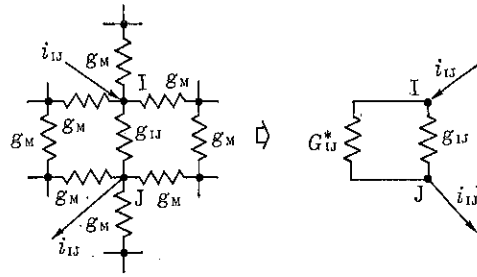


Fig. 4 規則格子版有効媒質理論概念図¹⁹⁾

討した結果、この理論式は、臨界点近傍以外では数%の相対誤差しか生じないきわめて優秀な近似式であると結論した。また彼は、二次元規則細孔格子内のクリープ流れに規則格子版有効媒質理論を適用して成功を収めた²⁰⁾が、三次元不規則格子の有効移動係数の推定には失敗した²⁰⁾、彼はこの失敗の主な原因として実験方法の不備を挙げたが、筆者らは規則格子版有効媒質理論をそのまま不規則格子に対して適用したことにより失敗の原因があると考え、格子版有効媒質理論の改良を試みた。

以下では Kirkpatrick による規則格子版有効媒質理論を紹介する (Fig. 4)。細孔相互結合数 z の無限規則格子を考え、個々の円管状細孔のもつ移動率 (移動係数×断面積) を g_{IJ} とする。この格子に、マクロに眺めて一次元線形なポテンシャル勾配を与えた場合、ミクロに見ると格子内局所場は場所によって異なっている。次にこの格子と等しい有効移動係数を持ち、かつ格子内のいたるところで等しい平均化された局所場をもっている無限規則格子 (EMT 格子) を考えれば、この格子はすべて等しい移動度 g_M をもった細孔によってできていることになる。

さて、いま EMT 格子内のある細孔 (移動率 g_M) を元の格子内の対応する細孔 (移動率 g_{IJ}) と置き換えたとき、平均化された局所場を保つためには、

$$i_{IJ} = (g_M - g_{IJ}) V_M$$

だけの過剰物質移動速度を、置き換えた細孔内に与える必要がある。ここで V_M は EMT 格子の結節点間ポテンシャル差である。この過剰物質移動速度より過剰ポテンシャル差

$$\Delta V_{IJ} = i_{IJ} / (g_{IJ} + G^*_{IJ})$$

が計算できる。ここで G^*_{IJ} は g_{IJ} を除いたときの IJ 間の移動率であり、もし EMT 格子の IJ 間の移動率 G_{IJ} が得られれば次式から求められる。

$$G^*_{IJ} = G_{IJ} - g_M$$

そこで G_{IJ} を以下のようにして評価する。EMT 格子の I 点から物質を j だけ注入し同時に J 点から j だけ引き出すときに生じる IJ 間のポテンシャル差を v_{IJ} とすれば $G_{IJ} = j/v_{IJ}$ である。これを次の二つの過程、すなわち I 点から j だけ注入し無限遠の境界からこれを抜き出す過程と、無限遠から j だけ注入して J 点からこれを抜き出す過程の重ね合わせにより表されると近似すれば、前者の過程で j/z 、後者でも同じく j/z だけの物質が IJ 間の細孔中を移動していることになる。したがってこのときに生じる IJ 間のポテンシャル差は

$$v_{IJ} = 2j / (g_M z)$$

となり、

$$\Delta V_{IJ} = \frac{(g_M - g_{IJ}) V_M}{g_{IJ} + G_{IJ} - g_M} = \frac{(g_M - g_{IJ}) V_M}{g_{IJ} + (z/2 - 1) g_M}$$

なる関係を得る。以上の一本の細孔に関する置き換え操作をすべての細孔に関しておこない、得られた ΔV_{IJ} の総和が EMT 格子の場合に等しい、すなわち $\sum \Delta V_{IJ} = 0$ であることを考えれば、結局

$$\sum \frac{g_M - g_{IJ}}{g_{IJ} + (z/2 - 1) g_M} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

という規則格子版 EMT 式を得る。またこの式は、細孔結合数 $z=2$ のとき直列移動、 $z=\infty$ のとき並列移動モデル式に相当している。

6. 粒子充填層の空隙構造モデル⁵¹⁾

6.1 モデル多孔体作成法

筆者らは粒子充填層を対象としたモデル多孔体を計算機上で作成した。直径 d_s の球を、一辺が $4.6 \times d_s$ の立方体内に無重力状態で最密充填した後、充填球中心点配置にしたがって立方体内空間をボロノイ分割 (空間内のすべての点を最近接球中心点に割り当てることにより生じる境界面を分割面とする方法) して、立方体内空間

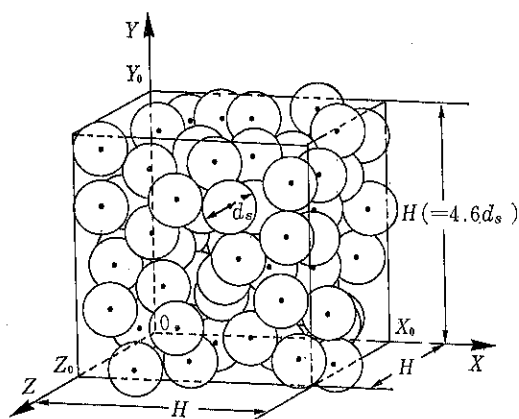


Fig. 5 均一径球の無重力最密充填例

を充填球の数と等しい数の多面体で一義的に分割した。このとき境界条件として循環境界条件を導入し、見かけ上無限空間を分割した。Fig. 5に充填例、Fig. 6にその断面を示す。Fig. 6においてB-B', A-A'-A''-A'''はそれぞれ循環境界条件によって繰り返し現れる球の断面である。またFig. 7は球iに対応したボロノイ多面体(VP_i)であり、これは周囲の多面体と以下の関係をもっている。多角形ABCDEはVP_iと球jに対応した多面体VP_jの共有面、線分CDはVP_i, VP_j, VP_kの共有線、点CはVP_i, VP_j, VP_k, VP_nの共有点。立方体内に充填された球の平均個数は76、立方体の平均空隙率は0.601であった。

ここで無重力充填を採用したのは、通常の重力充填では立方体上下面で循環境界を作成するのが困難だったためである。また隣接充填球同士の間隔距離は、通常の重力充填では球直径とほぼ等しくなるのに対して、無重力充填では球直径そのものからその二倍の間に分布することになる。したがってこのようにして作ったモデル多

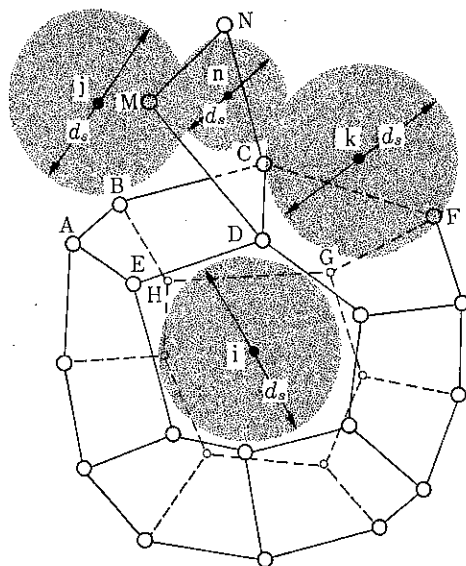


Fig. 7 球iに対応したボロノイ多面体(VP_i)

孔体は、均一径球状粒子の充填層に対応したものというよりも、不規則な形状で多少代表径に分布をもった粒子充填層に対応しているといえよう。

Fig. 8の点Cは四面体ijknの内心、線分CDは、隣接球の中心点i, j, nに対するボロノイ多面体の共有線であり、本研究ではこれを細孔長 h と定義した。同様にijk, ikn, jknに対する細孔長も定義でき、これら四本の細孔は点Cで結合している。一方三角形ijnの面積から球内部を除いた部分(PQRTVW)の面積を細孔の代表面積とみなし、この部分と同面積の円(直径 d)を考え、これを細孔径と定義した(Fig. 9(a))。その結果モデル多孔体はFig. 9(b)に示す円管(細孔)を単位要素とする不規則格子として表現される。このとき細孔の傾斜を θ と ψ の二つの角で定義した。

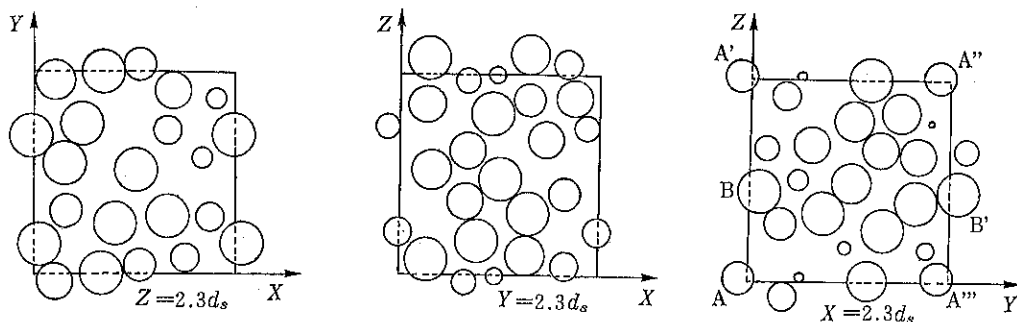


Fig. 6 充填例の断面図

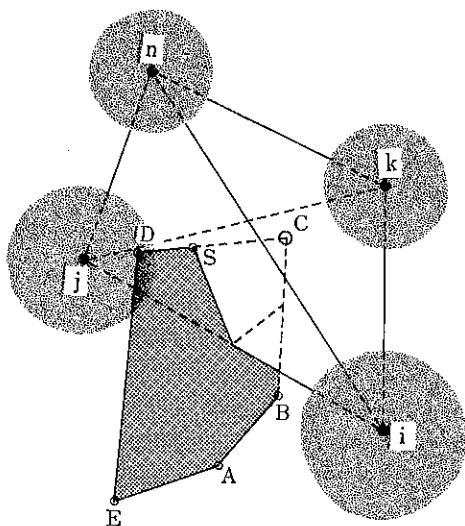


Fig. 8 不規則細孔格子と充填球配置の関係

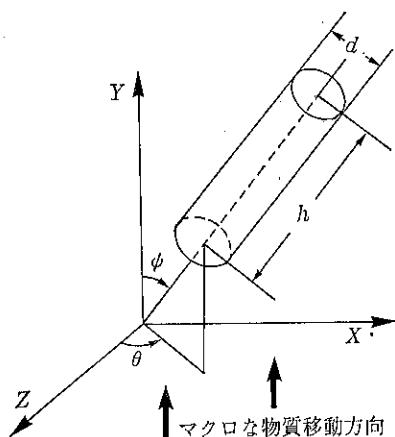
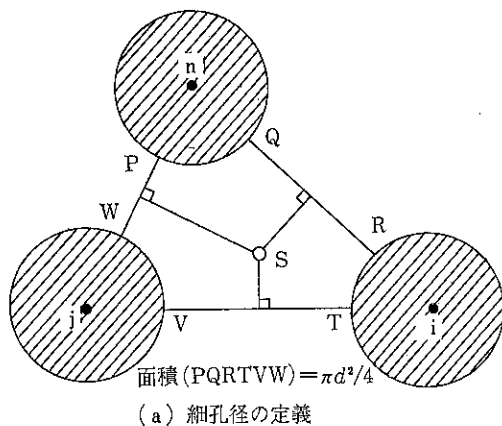


Fig. 9 不規則細孔格子の細孔定義

6.2 モデル多孔体マイクロ構造特性

マイクロ構造特性とは、細孔相互結合数、傾斜角度・細孔径・細孔長さに対する細孔本数の密度分布、細孔径と長さの関係を意味する。本研究のように不規則三次元点

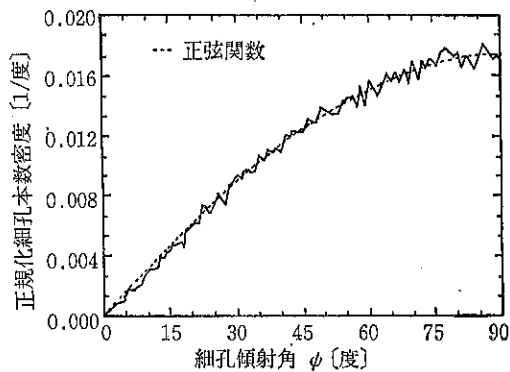


Fig. 10 細孔傾斜角 ϕ に対する正規化細孔本数密度分布

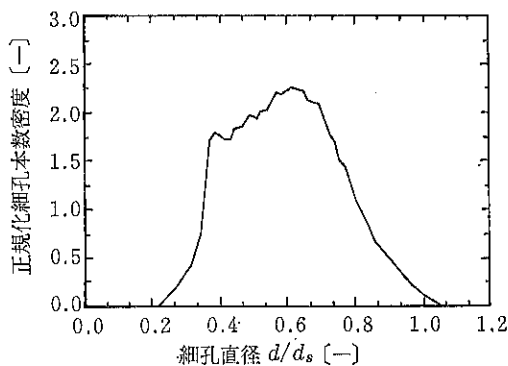


Fig. 11 細孔直径に対する正規化細孔本数密度分布

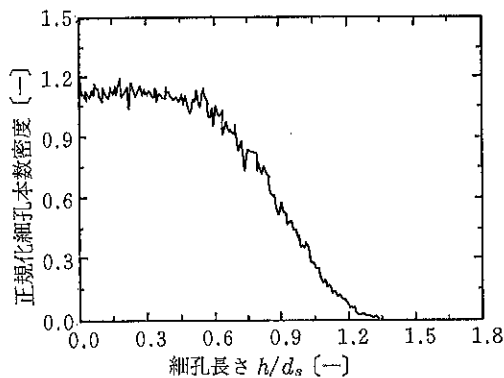


Fig. 12 細孔長さに対する正規化細孔本数密度分布

配置に基づいてポロノイ分割を行い、上述の細孔定義を行えば、結合数は最初の点配置の仕方によらずすべての結合点で $z=4$ となる。傾斜角は、 θ に関しては一定の、 ψ に関しては正弦関数の分布が得られた (Fig. 10)。これは細孔傾斜が三次元ランダムであることを示している。Figs. 11, 12 は細孔直径および長さに関する分布をそれぞれ示しており、これから求めた径と長さの関係の期待値を Fig. 13 に示す。径が大きくなると長さは径にほぼ比例して短くなっているが、径の対数をとることによりさらに良好な線形関係が得られる。これらの図はすべて、乱数の種を変えて 100 の不規則格子を作成して

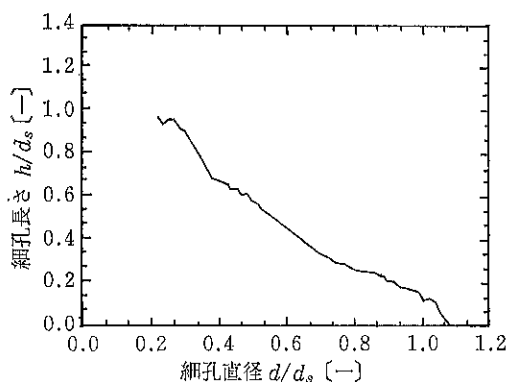


Fig. 13 細孔直径に対する細孔長さの期待値

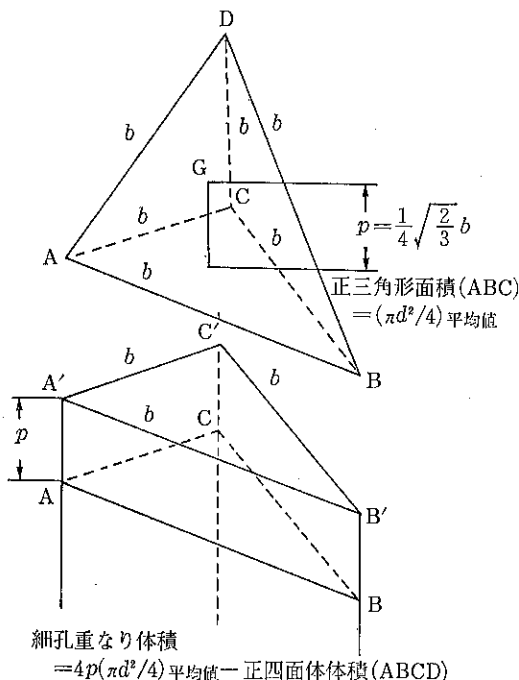


Fig. 14 結節点における細孔重なり体積推定モデル

得たものである。また各格子は約 960 本の細孔より構成されている。

このようにして作成した不規則細孔格子では、細孔結節点の近くで細孔同士が重なることになるため、細孔要素の体積合計と格子体積の差が著しく異なる。そこでこの細孔重なり体積を以下の簡単なモデルを用いて評価し、モデル多孔体の空隙率を推定した。格子内各細孔結節点では細孔重なり体積は異なっているが、第一次近似としてすべての結節点での重なり体積は等しいとした。さらに Fig. 14 に示すように細孔断面を正三角形と考えれば、重なり体積は下の三角柱 (ABC-A'B'C') の体積の四倍から正四面体 (ABCD) の体積を引くことで近似できる。このとき三角細孔の断面面積として、すべての円管細孔断面面積の平均値を用いた。このようにして推定した重なり体積の和を細孔要素の総和から減じてモデル多孔体の空隙率を求めたところ $\phi=0.486$ を得た。

7. 不規則細孔格子モデルによる粒子充填層の単相系有効物質移動係数の計算

本節では格子内均質流体の粘性流れを例として取り上げ、まずその有効移動係数 (透過係数) を直接数値計算を用いて求める方法について述べ、次に有効媒質理論を用いた推定法を紹介する。円管内の物質移動に対する基礎式が定義できるなら、粘性流れに限らず他の移動様式による場合 (例えば通常拡散、クヌッセン流れ等) も同様であることはいうまでもない。

7.1 直接数値計算法

断面積 H^2 の多孔体を横切る一次元定常流れを考えた場合、流量は次式で与えられる。

$$Q = H^2 (-B_0/\mu) \bar{p} P \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで B_0 は透過係数、 $\bar{p}P$ はマクロな圧力勾配である。一方、ある一本の細孔に着目したとき、細孔長さを h_i 、細孔両端のポテンシャル差 (圧力差) を Δp_i とすれば、細孔を横切る定常流量は次式で与えられる。

$$q_i = C d_i^4 (\Delta p_i / h_i)$$

ここで $C = \pi / (128\mu)$ でありすべての細孔で共通の値をもつ。定常状態では物質の蓄積はないから、すべての結節点において次式が成立している。

$$\sum_i d_i^4 (\Delta p_i / h_i) = 0$$

立方体上面によって切断された細孔面の圧力をすべて P_1 、下面によるものを P_2 として格子入口と出口の圧力に対する境界条件を与え、各結節点での圧力を未知数として上式を解けば、格子を横切る定常流量 Q が得られ

る。この値を Eq. (2) に代入すれば、 $\bar{P}P = (P_1 - P_2)/H$ であることを用いて透過係数が求められる。計算は乱数の種を変えて作成した50の不規則格子に対して行い、それらのメジアンを厳密解と考えた。

7.2 有効媒質理論による推定法^{52), 53)}

第5節において規則格子版有効媒質理論式を導出した。しかし不規則格子の場合細孔長さが異なるため、EMT 格子作成の際、すべての細孔が等しい移動率をもっていると考えたのでは局所場が平均化されているとはいえない。そこで筆者らは細孔単位長さ当りの移動率が等しい EMT 格子を考えることによって局所場が平均化されると仮定した。その結果不規則格子に対する有効媒質理論式として Eq. (1) と相似な次式を得た。

$$\int \frac{k_M - k}{k + (\alpha/2 - 1)k_M} p(k) dk = 0 \quad (3)$$

ここで三次元不規則格子の場合 $\alpha = 4$ で一定だが、 k は細孔単位長さ当りの移動率に比例し細孔によって異なる値をもつ。また k_M は EMT 格子の k の有効値、 $p(k)$ は k に対する細孔本数の密度分布関数を示している。Table 1 に粘性流れ、クヌッセン流れ、通常拡散それぞれの場合に対する k の形を示す。上式を解いて得られる k_M は細孔一本に相当した移動係数に対応しているので、この値から有効移動係数を計算する必要がある。粘性流れの場合の透過係数に対する計算式を以下に示す。

$$B_0 = M d_s^2 (\pi/192) k_M \quad (4)$$

同様にクヌッセン流れ、通常拡散に対しても上式と同様な関係が得られるので、各移動様式に対応した k_M と有効移動係数の関係を Table 1 に示す。これらの関係は、様々な傾斜角をもった細孔の一本当りの平均流量に格子単位断面積当りの細孔本数を乗じて求めた総流量はマクロな物質移動式（粘性流れの場合は Eq. (2) に相当する）から得られる流量と等しい、とおいて得られたものである。ここで M が格子単位断面積当りの細孔本数であり、単位体積当りの細孔総本数および細孔長さ・傾斜角に対する細孔本数の密度分布関数から解析的に計算できる。また通常拡散に関しては全体移動が無視可能な条件下での結果であることを言い添えておく。

有効媒質理論は各種密度分布関数から有効移動係数を簡便に推定できるため、直接数値計算のように細孔の空間配置に関する情報を使わず、また巨大な連立代数方程式を解く必要もない。Table 2 に、推定した不規則格子の単相系有効移動係数と直接数値計算法に従って求めた厳密解の比較を示す。両者はよく一致しており、導出した不規則格子版有効媒質理論の妥当性が検証されたといえる。また従来の規則格子版有効媒質理論による推定結果も併せて Table 2 に示しておく。

以上のようにして作成した不規則格子によるモデル多孔体は、当然ただひとつの空隙率 ($\phi = 0.486$) をもっているだけである。ほぼ均一な径をもつ粒子の充填層の空隙率は0.35~0.45と報告されているので、これらの有効移動係数を推定するためには、モデル多孔体の空隙率を

Table 1 各種移動様式に対する k の形式および有効移動係数と k_M の関係式

移動様式	粘性流れ	クヌッセン流れ	通常拡散
k の形式	$(d/d_s)^4$	$(d/d_s)^3$	$(d/d_s)^2$
関係式	$B_0 = M d_s^2 (\pi/192) k_M$	$D_{Ke} = M d_s (\pi \bar{u}/18) k_M$	$D_{ABe} = M (\pi D_{AB}/6) k_M$

D_{Ke} : 有効クヌッセン流れ係数, $\bar{u}$: 平均分子飛行速度,

D_{ABe} : 有効相互拡散係数, D_{AB} : 相互拡散係数

Table 2 各種移動様式に対する有効移動係数の直接数値計算値と有効媒質理論式による推定値の比較
(三次元モデル多孔体: $\phi = 0.486$)

移動様式	直接数値計算値(a)	有効媒質理論式(b) (不規則格子版)	有効媒質理論式(c) (規則格子版)	相対誤差[%] (b-a)/a	(c-a)/a
粘性流れ (B_0/d_s^2) $\times 10^3$ [-]	4.06	4.41	6.52	+8.7	+60.6
クヌッセン流れ ($D_{Ke}/(\bar{u}d_s)$) $\times 10^2$ [-]	7.32	8.02	11.84	+9.6	+61.9
通常拡散 (D_{ABe}/D_{AB}) $\times 10^4$ [-]	3.78	4.12	6.08	+9.1	+61.1

変化させなければならない。そこで筆者らはすべての細孔径が一定の比率で小さくするとして、細孔径変化率 a を導入し、各種充填層とモデル多孔体の空隙率が一致する a を求め、この値を用いて有効移動係数を推定したところ $-10 \sim +60\%$ の誤差範囲で実測値と一致した。

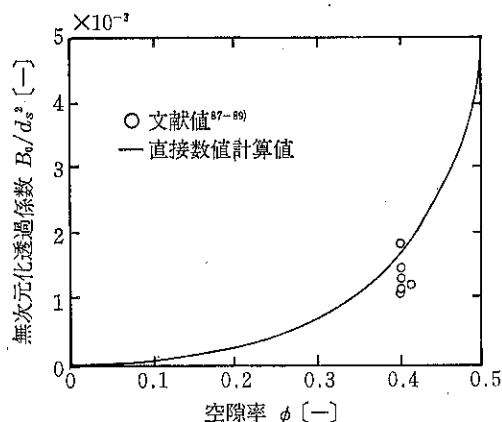


Fig. 15 単相系有効移動係数文献値と直接数値計算値の比較 (粘性流れ)

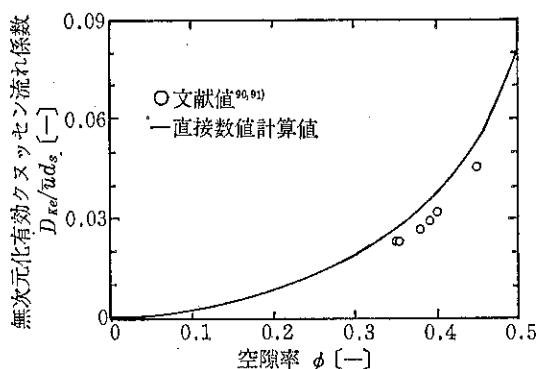


Fig. 16 単相系有効移動係数文献値と直接数値計算値の比較 (クヌッセン流れ)

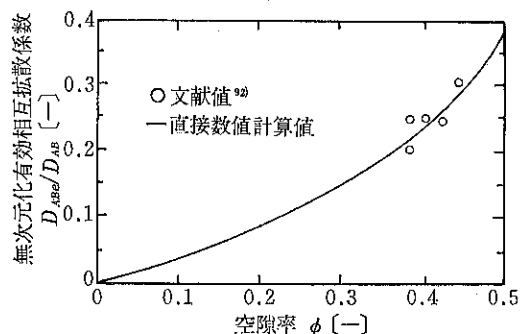


Fig. 17 単相系有効移動係数文献値と直接数値計算値の比較 (通常拡散)

Figs. 15~17に粘性流れ、クヌッセン流れ、通常拡散の各種移動様式の場合に対して報告されている有効移動係数文献値^{(87)~(92)}と直接数値計算値との比較を示す。また、空隙率の変化をこのように捉えれば、当然空隙率 $\phi \rightarrow 0$ で有効移動係数 $\rightarrow 0$ である。

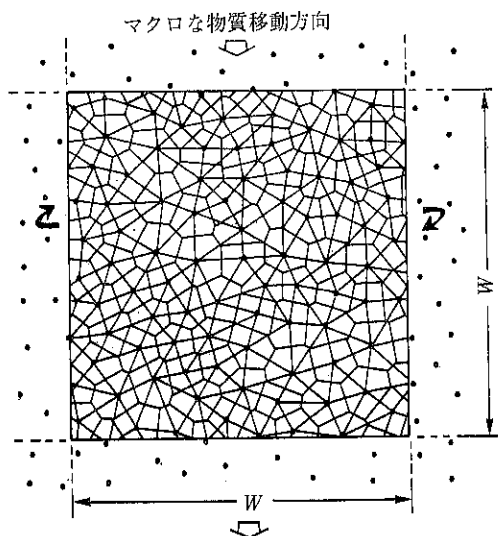
8. 二相系有効物質移動係数の飽和度依存性

多孔体空隙内の多相系移動現象を理解するためには、まず空隙内での各相の配置を知らなければならない。しかし、相配置は各細孔の空間的配置だけではなく、細孔の形状、流体の浸入過程等多くの要素が重なり合って決まるため、これを簡単にモデル化して得た推定結果を実測値と比較検討してモデルの妥当性を議論するのは危険である。一方、第7.2節で有効媒質理論が単相系有効物質移動係数を精度よく簡便に推定できることは解ったが、既往の研究成果によると、パーコレーションの臨界点近傍ではこの理論が適用できなくなるといわれている。そこで本節では多相系の有効物質移動係数の飽和度依存性の推定そのものではなく、直接数値計算と有効媒質理論による結果の比較に重点を置いて、理論の限界について考えてみたい。

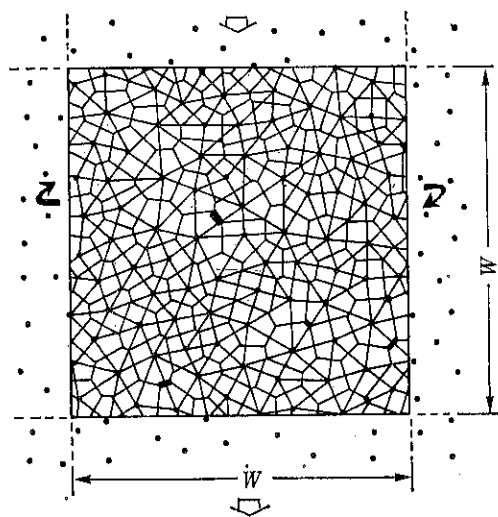
Fig. 18(a)は、無限四角柱領域内に無限円柱を無重力状態で最密に充填して得た円中心点配置にしたがって、前節で紹介した三次元モデル多孔体作成法と同様な方法で作成した二次元モデル多孔体であり、ここではボロノイ分割線が細孔に対応しておりその形はスリット状であると定義した (Fig. 3(b)参照)。また左右端の細孔同士はつながっている。さらに配置点同士を結んでできた三角形はサイトに対応していると考えられることもできるが、これに関してここでは言及しないことにする。最初すべての細孔内には濡れる流体が存在しており、濡れる流体が次第に濡れない流体で置き換わっていく過程を考えることにする。このとき流体の置き換わりは、流体の経路に関わりなく幅の大きいスリットから順に生じると仮定する。したがってこれはボンドパーコレーション過程に相当している。実際には濡れない流体は多孔体外部から順次細孔をたどって内部へ浸入するはずなので、浸入後に濡れない流体と濡れる流体の置換が起こらない限り物理的には生じ得ない仮定であるといえる。先にも述べたように本節の主目的は、多相系移動現象の精緻なモデル化にあるわけではなく、直接数値計算と有効媒質理論式の比較にあるので、相配置の飽和度依存性に対する近似としてこの過程を採用する。Fig. 18(b), (c)に示したように、飽和度の減少に伴って濡れない流体は、図の上端から下端に至る連続した濡れる流体の流路を次第に分断

していき、(d)では破線で示した唯一の流路を残すだけとなる。さらに(e)ではこの流路も分断されてしまい、濡れる・濡れない両流体とも連続した流路をもたなくなる。一般に二次元無限細孔格子の場合、濡れる流体と濡れない流体が同時に連続相を形成することはなく（ただし不連続相は同時に存在可能である。）、これが三次元格子との最も大きな違いであるといわれている。

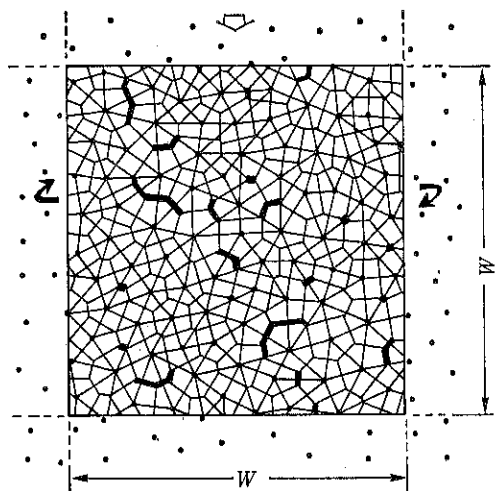
充填無限円柱直径の11.5倍の正四角柱領域をモデル多孔体の単位要素としたときの、濡れる流体に対する粘性流れ透過係数の濡れる流体飽和度（細孔本数基準）依存性



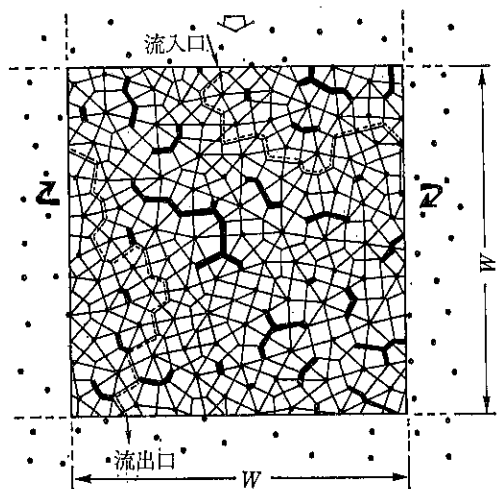
(a) 濡れる流体の細孔本数基準飽和度 $S_w=1$



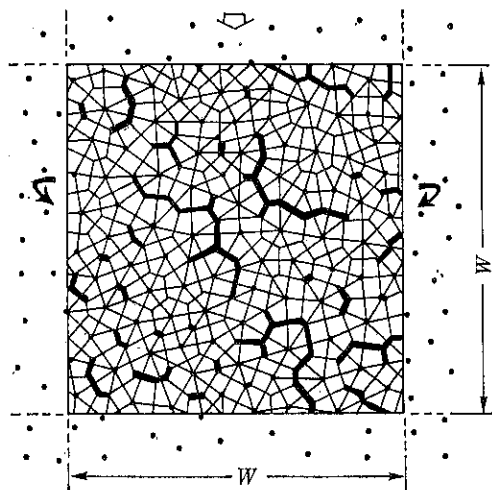
(b) $S_w=0.97$



(c) $S_w=0.85$



(d) $S_w=0.72$



(e) $S_w=0.64$

Fig. 18 二次元モデル多孔体のボンドパーコレーション過程

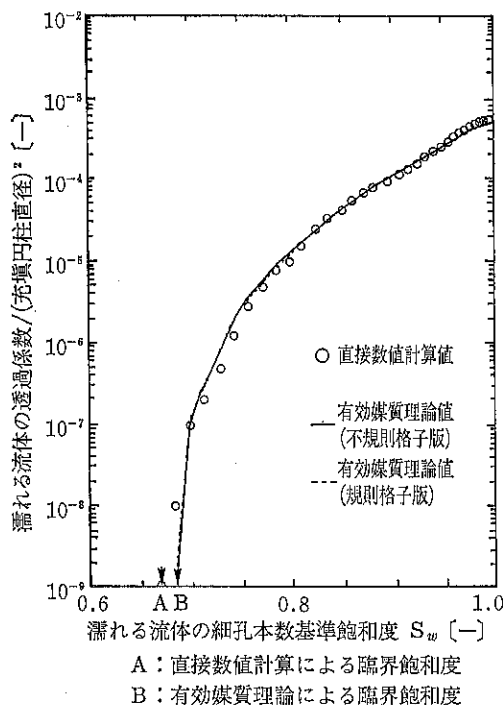


Fig. 19 濡れる流体に対する二相粘性流れ透過係数の濡れる流体飽和度（細孔本数基準）依存性（二次元モデル多孔体）

を Fig. 19 に示す⁶⁰⁾。透過度 $\rightarrow 0$ となる飽和度の臨界値は直接数値計算結果によると 0.67 であり、この値は二次元六方規則格子 ($z=3$) に対する結果²⁴⁾と一致している。また理論値は飽和度の全範囲にわたって数値計算値と良好に一致している。一方 Fig. 20 は第 6 節で紹介した粒子充填層に対応する三次元モデル多孔体の結果である。ここでも二次元の場合と同様、流体の置換は径の大きな細孔から順に起こると仮定している。この場合の数値計算による臨界飽和度は 0.33 であり、三次元規則格子 ($z=4$) の結果と良好に一致している。しかし理論値は飽和度が 0.6 以上で計算値と良好に一致しているものの、それ以下では両者はまったく異なる。規則格子に関する既往の研究によれば、この飽和度領域での理論値を改善するためには、有効媒質理論式導出の際、EMT 格子にはめ込む元の格子の細孔を一本ではなく互いにつながった複数本とする、クラスター有効媒質理論の展開が必要であるとされている。この点に関して、今後不規則格子版有効媒質理論を改善していかなければならない。

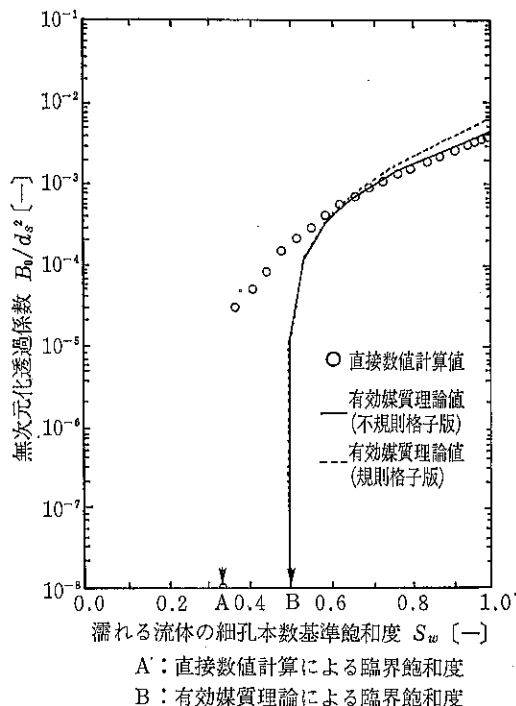


Fig. 20 濡れる流体に対する二相粘性流れ透過係数の濡れる流体飽和度（細孔本数基準）依存性（三次元モデル多孔体）

9. 多孔質固体透過係数の空隙率依存性

第 6、7 節で、粒子充填層を対象としたモデル多孔体のミクロ構造特性とそれを用いた有効移動係数の推定法について簡単に述べたが、本節では不規則細孔格子の骨組みは不変のまま、その細孔径が大きく変化し、場合によっては一部の細孔が消滅して物質移動経路が変わる場合の例として、粒子充填層を原料とした低空隙率多孔質固体をとりあげ、その有効移動係数の空隙率依存性を検討する。

9.1 透過係数の測定

作製した試料はポリスチレン製円柱状多孔質固体（直径 65mm 高さ 16mm）であり、直径 2.2mm 長さ 2.6mm の円柱状ペレット充填層を加熱半溶融後、加圧圧縮・冷却して種々の空隙率を持つものを得た。試料の空隙率は $\phi=0.170\sim0.005$ であった。空気を流体として常温常圧で測定した試料の透過係数を $d_s=2.6\text{mm}$ で無次元化した値の空隙率依存性を Fig. 21 に白丸で示す。ここで有効移動係数として透過係数を選んだのは、細孔

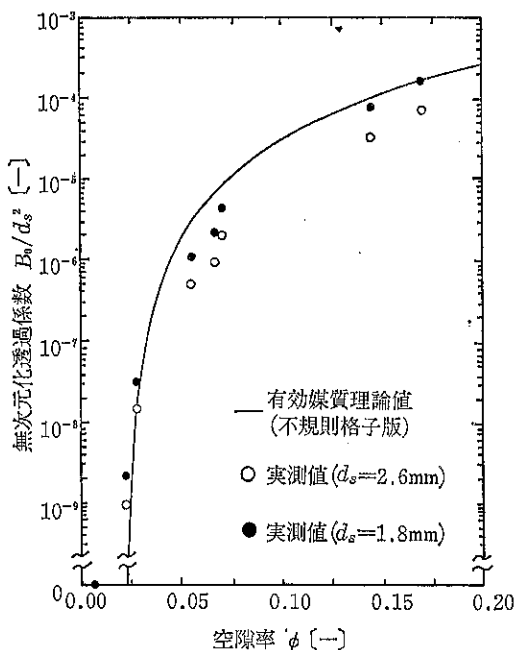


Fig. 21 低空隙率多孔質固体の透過係数の空隙率依存性

径による物質移動速度の違いをできるだけ精度よく求めるためであった。図より空隙率が0.005のとき空気の透過は観測されず、また空隙率が0.1以下になると透過係数が急激に減少することが解る。

9.2 透過係数の推算

粒子充填層の空隙率変化に対応するため、筆者らは先に細孔径変化率なるパラメータを導入した。この方法では空隙率が零になって初めて有効移動係数も零になった。しかし極低空隙率試料の透過実験では、試料固体内に空隙が存在しているにもかかわらず空気の透過が観測されなかったことより、このときには一部の細孔が消滅してしまい、固体入口と出口間を結ぶ空隙の経路がなくなっているものと考えられる。そこでこの種の多孔質固体試料の細孔径変化を以下のようにモデル化した。

粒子充填層を加熱半溶融・加圧圧縮・冷却により得た低空隙率多孔質固体の細孔構造は、圧縮による固体長の減少が小さければ、細孔格子の骨組みは充填層と同じであり、細孔径の減少だけが空隙率低下の原因であると近似できる。空隙率低下に伴う細孔径の減少過程が塑性変形に基づく仮定すれば、空隙率が低下しても細孔径分布自体の形は充填層のときと変わらず、ただ細孔径の小さな方へ分布が平行移動すると考えられる。このとき空隙率がかなり小さくなると、最小細孔径は負の値を示す

ことになり、これらの細孔は消滅する。

以上の考えに基づいて Eqs. (3), (4)より求めた試料透過係数の空隙率依存性を図上に実線で示す。全般的に実測値(白丸)より大きめであるが、依存性の傾向をよく説明している。ちなみに推定・計算値が一致するような充填粒子代表径を求めたところ $d_s=1.8\text{mm}$ であった。

10. おわりに

以上多孔性媒体内空隙の格子によるモデル化とその有効移動係数推定に関する研究の歴史を筆者らの最近の研究結果をまじえて述べてきたが、不規則格子に関する限り、その研究はまだその端緒を開いたにすぎないといえる。

ほぼ均一な径をもつ粒子の充填層およびそれを原料とする多孔質固体の単相系移動現象に対しては筆者らの研究成果が直接適用できるものの、一般的多孔性媒体の空隙構造は千差万別であり、私たちの簡単なモデル化を許さないものがある。しかしボロノイ分割と有効媒質理論は均一径粒子充填層に限らずいかなる多孔体に対しても原理的には適用可能な手法である。またこれら二つのものはまったく独立した目的、すなわち空隙構造のモデル化と有効移動係数の推定に対して使用するものであることから、例えばある多孔体のマイクロ構造特性をボロノイ分割以外の何等かの方法で決定すれば、有効媒質理論によってその有効移動係数が簡単に推定できる。

現在、マイクロ構造特性の実験的決定の手段として水銀圧入法・窒素吸着法等が候補として挙げられるが、これらはいずれも細孔体積の径に対する分布を与えるものであり、Eq. (3)を解くために必要な細孔本数の径に対する分布は、細孔径と長さの関係を知らなければ得られない。

一方多相系移動現象に格子モデルを適用しようとするれば、それが規則あるいは不規則格子によらず、まず細孔内相配置の問題を解決しなければ、実用的な移動モデルの提案には結びつかないだろう。

本稿がこの分野に関する今後の研究の発展に対していささかでも役立てばと願いつつ、以上で格子による多孔体内空隙構造のモデル化とその有効物質移動係数推定に関する研究の紹介を終わる。

引用文献

- 1) Toei, R., H. Imakoma, H. Tamon, and M. Okazaki: J. Chem. Eng. Japan, 16, 364 (1983).
- 2) Dullien, F. A. L.: "Porous Media: Fluid transport and pore structure", p. 276, Academic Press, New York (1979).

- 3) Fatt, I. : Trans. AIME, **207**, 144 (1956).
- 4) idem : *ibid.*, **207**, 160 (1956).
- 5) idem : *ibid.*, **207**, 164 (1956).
- 6) Probin, M. C. : Brit. J. Appl. Phys., **9**, 144 (1958).
- 7) Dodd, C. G. and O. G. Kiel : J. Phys. Chem., **63**, 1646 (1959).
- 8) Dodds, J. A. and P. J. Lloyd : Powder Technol., **5**, 69 (1971/1972).
- 9) Chatzis, I., and F. A. L. Dullien : J. Can. Pet. Technol., **16**, 97 (1977).
- 10) Broadbent, S. R., and J. M. Hammersley : Proc. Camb. Phil. Soc., **53**, 629 (1957).
- 11) Domb, C., and M. F. Sykes : Phys. Rev., **122**, 77 (1961).
- 12) Frisch, H. L., E. Sonnenblick, V. A. Vyssotsky, and J. M. Hammersley : *ibid.*, **124**, 1021 (1961).
- 13) Fischer, M. E. : J. Math. Phys., **2**, 620 (1961).
- 14) Fischer, M. E., and J. W. Essam : *ibid.*, **2**, 609 (1961).
- 15) Vyssotsky, V. A., S. B. Gordon, H. L. Frisch, and J. M. Hammersley : Phys. Rev., **123**, 1566 (1961).
- 16) Frisch, H. L., J. M. Hammersley, and D. J. A. Welsh : *ibid.*, **126**, 949 (1962).
- 17) Dean, P. : Proc. Camb. Phil. Soc., **59**, 397 (1963).
- 18) Last, B. J., and D. J. Thouless : *ibid.*, **27**, 1719 (1971).
- 19) Kirkpatrick, S. : Rev. Mod. Phys., **45**, 574 (1973).
- 20) Stinchcombe, R. B. : J. Phys. C, **6**, L1 (1973).
- 21) idem : *ibid.*, **7**, 179 (1974).
- 22) Kerstein, A. R. : J. Phys. A, **16**, 3071 (1983).
- 23) McCarthy, J. F. : *ibid.*, **20**, 3465 (1987).
- 24) Kirkpatrick, S. : Phys. Rev. Lett., **27**, 1722 (1971).
- 25) El-Sayed, M. S., and F. A. L. Dullien : Reprint for 28th Annual Technical Meeting of Petroleum Society CIM, Edmonton, Canada, May 10-June 3 (1977).
- 26) Chatzis, I., and F. A. L. Dullien : Int. Chem. Eng., **25**, 47 (1985).
- 27) Diaz, C. E., I. Chatzis, and F. A. L. Dullien : Trans. Porous Media, **2**, 215 (1987).
- 28) Androustopoulos, G. P., and R. Mann : Chem. Eng. Sci., **34**, 1203 (1979).
- 29) Crine, M., P. Marchot, and G. A. L'Homme : Comp. & Chem. Eng., **3**, 515 (1979).
- 30) Larson, R. G., L. E. Scriven, and H. T. Davis : Chem. Eng. Sci., **36**, 57 (1981).
- 31) Larson, R. G., H. T. Davis, and L. E. Scriven : *ibid.*, **36**, 75 (1981).
- 32) Mann, R., G. P. Androustopoulos, and H. Golshan : *ibid.*, **36**, 337 (1981).
- 33) Chandler, R., J. Koplik, K. Lerman, and J. F. Willemsen : J. Fluid Mech., **119**, 249 (1982).
- 34) Lin, C. Y., and J. C. Slattery : AIChE J., **28**, 311 (1982).
- 35) Sahimi, M., B. D. Hughes, L. E. Scriven, and H. T. Davis : Chem. Eng. Sci., **41**, 2103 (1986).
- 36) idem : *ibid.*, **41**, 2123 (1986).
- 37) Heiba, A. A., M. Sahimi, L. E. Scriven, and H. T. Davis : Reprint No. SPE 11015, 57th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of SPE, New Orleans, Sept. 26-29 (1982).
- 38) Koplik, J. : J. Fluid Mech., **119**, 219 (1982).
- 39) Burganos, V. N., and S. V. Sotirchos : AIChE J., **33**, 1678 (1987).
- 40) Rege, S. D., and H. S. Fogler : Chem. Eng. Sci., **42**, 1553 (1987).
- 41) Hoefner, M. L., and H. S. Fogler : AIChE J., **34**, 45 (1988).
- 42) Pike, G. E., and C. H. Seager : Phys. Rev. B, **10**, 1421 (1974).
- 43) Seager, C. H., and G. E. Pike : *ibid.*, **10**, 1435 (1974).
- 44) Pathak, P., P. H. Winterfeld, H. T. Davis, and L. E. Scriven : First Joint SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, April 20-23 (1980).
- 45) Winterfeld, P. E., L. E. Scriven, and H. T. Davis : J. Phys. C, **14**, 2361 (1981).
- 46) Jerauld, G. R., J. C. Hatfield, and H. T. Davis : *ibid.*, **17**, 1519 (1984).
- 47) Jerauld, G. R., L. E. Scriven, and H. T. Davis : *ibid.*, **17**, 3429 (1984).
- 48) Koplik, J., and T. J. Lasseter : Reprint No. SPE 11014, 57th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of SPE, New Orleans, Sept. 26-29 (1982).
- 49) Chu, C. F., and K. M. Ng : AIChE J., **35**, 148 (1989).

- 50) Vrettos, N. A., H. Imakoma, and M. Okazaki :
Chem. Eng. Process., **25**, 35 (1989).
- 51) idem : *ibid.*, **26**, 237 (1989).
- 52) idem : J. Appl. Phys., **66**, 2873 (1989).
- 53) idem : *ibid.*, **67**, 3249 (1990).
- 54) Dirichlet, G. L. : Z. Reine Angew. Math., **40**,
209 (1850).
- 55) Voronoi, M. G. : *ibid.*, **134**, 198 (1908).
- 56) Kiang, T. : Ztschr. Astrophys., **64**, 433 (1966).
- 57) Melnyk, T. W., and J. S. Rowlinson : J. Comput.
Phys., **7**, 385 (1971).
- 58) Meijering, J. L. : Philips Res. Rep., **8**, 270
(1953).
- 59) Rahman, A. : J. Chem. Phys., **45**, 2585 (1966).
- 60) LeFevre, E. J. : Nature Phys. Sci., **235**, 20 (1972).
- 61) Finney, J. L. : Nature, **266**, 309 (1977).
- 62) Bernal, J. D. and J. Mason : Nature, **188**, 910
(1960).
- 63) Bernal, J. D. : Proc. Roy. Soc. London, A **280**,
299 (1964).
- 64) Mason, G. : J. Colloid and Interface Sci., **35**,
279 (1971).
- 65) Shahinpoor, M. : Powder Technol., **25**, 163
(1980).
- 66) Hanson, H. G. : J. Stat. Phys., **30**, 591 (1983).
- 67) Tokacs, L. : J. Non-Crystalline Solids, **81**, 1
(1986).
- 68) Clarke, A. S., and J. D. Wiley : Phys. Rev. B,
35, 7350 (1987).
- 69) Green, P. J., and R. Sibson : Comput. J., **21**,
168 (1978).
- 70) Brostow, W., J. P. Dussault, and B. L. Fox : J.
Comput. Phys., **29**, 81 (1978).
- 71) Finney, J. L. : *ibid.*, **32**, 137 (1979).
- 72) Bowyer, A. : Comput. J., **24**, 162 (1981).
- 73) Watson, D. F. : *ibid.*, **24**, 167 (1981).
- 74) Tanemura, M., T. Ogawa, and N. Ogita : J.
Comput. Phys., **51**, 191 (1983).
- 75) Riedinger, R., M. Habar, P. Oelhafen, and H.
J. Guentherodt : *ibid.*, **74**, 61 (1988).
- 76) 種村 : 「形・フラクタル : 別冊『数理科学』」, p. 172,
サイエンス社 (1986).
- 77) Bruggeman, D. A. G. : Ann. Physik, **5**, 636
(1936).
- 78) Landauer, R. : J. Appl. Phys., **23**, 779 (1952).
- 79) Nakamura, M. : J. Phys. C, **15**, L749 (1982).
- 80) Sahimi, M., B. D. Hughes, L. E. Scriven, and
H. T. Davis : Phys. Rev. B, **28**, 307 (1983).
- 81) Sahimi, M., L. E. Scriven, and H. T. Davis : J.
Phys. C, **17**, 1941 (1984).
- 82) Watson, B. P., and P. L. Leath : Phys. Rev. B,
9, 4893 (1974).
- 83) Bernasconi, J., and H. J. Wiesmann : *ibid.*, **13**,
1131 (1976).
- 84) Nakamura, M. : *ibid.*, **29**, 3691 (1984).
- 85) Koplik, J. : J. Phys. C, **14**, 4821 (1981).
- 86) Koplik, J., C. Lin, and M. Vermette : J. Appl.
Phys., **56**, 3127 (1984).
- 87) Brownell, L. E., H. S. Dombrowski, and C. A.
Dickey : Chem. Eng. Prog., **46**, 415 (1950).
- 88) Mahgoub, I., C. Prost, and J. A. Dodds : Powder
Technol., **31**, 143 (1982).
- 89) Shishido, I., I. Oishi, and S. Ohtani : J. Chem.
Eng. Japan, **17**, 179 (1984).
- 90) Asaeda, M., S. Yoneda, and R. Toei : *ibid.*, **7**,
93 (1974).
- 91) Olague, N. E., D. M. Smith, and M. Ciftcioglu
: AIChE J., **34**, 1907 (1988).
- 92) Carman, P. C. : "Law of Gases through Porous
Media", Butterworths Scientific Publ. (1956).

媒体ミルによる液中粉碎とそれに伴う諸現象

横 山 豊 和* 神 保 元 二*
Toyokazu Yokoyama Genji Jimbo

1. はじめに

液中（水中、湿式）粉碎は乾式粉碎に比較すると一般に粉碎効率に優れ、特に微粉碎域で乾式に比べて粉碎速度が大きく、かつ乾式では非常に困難とされてきたサブミクロン粉碎が比較的容易に実現できるという長所がある。一方、碎料が粉碎されやすいだけ、粉碎機および媒体の摩耗も激しく、不純物の少ないファインな粉体を製造する¹⁾ためにも、これに対する対策が大きな問題となっている。さらに液中粉碎においても、微粉碎の進行に伴ない生成粉体の活性度が高まり、時には媒体摩耗粉も関与していわゆるメカノケミカル反応がみられる場合がある。なお、操作上の観点からみると液中粉碎では多くの場合固液分離や乾燥過程が必要になるという短所があるものの、防音・防塵効果があり、流動化が容易で分級効率も高いというメリットがある。また、局所的な温度上昇の抑制のために液中粉碎が行われることもある。このような特徴を持った液中粉碎を行うために様々な形式の粉碎機が開発、使用され、これらについての研究も進められている²⁾。

ここでは、媒体を用いた液中粉碎の粉碎条件ならびに媒液物性が、粉碎特性ならびにそれに伴う媒体等の摩耗および反応に及ぼす影響について、最近の研究結果に重点を置いて紹介する。

2. 液中粉碎の効果

液中粉碎と乾式粉碎の粉碎速度の比較が様々な観点から行われている^{3)~9)}。これらの粉碎過程を考察するためには選択関数と破砕分布関数を用いた粉碎速度式の考え方が有用である¹⁰⁾。すなわち粒径 x の粒子の中で単位時間内に実際に粉碎される粒子の割合を示す選択関数とそ

の粒径 x の粒子が破砕により粒径 y 以下の破砕片を生成する割合を示す破砕分布関数とによって粉碎速度を記述し、その粉碎過程の特徴を把握することができる。

まず、選択関数に関連しては積算残留率 R の変化について

$$-\frac{dR}{dt} = K_1 R \quad (1)$$

という1次の消滅速度式で評価される場合が多い。ここで K_1 は粉碎速度定数と呼ばれ、これが大きい程粉碎速度が大きいことを示す。この関係が成り立つ場合、時間 t に対して $\log R$ をプロットすると直線で表され、その傾きから K_1 が求められる。Klimpel ら⁵⁾ は液中粉碎と乾式粉碎とを比較し Fig. 1 に示す通り、液中粉碎の方が傾きが大きく粉碎速度が大きいこと、そして媒液の種類によってそれが異なることを示している。

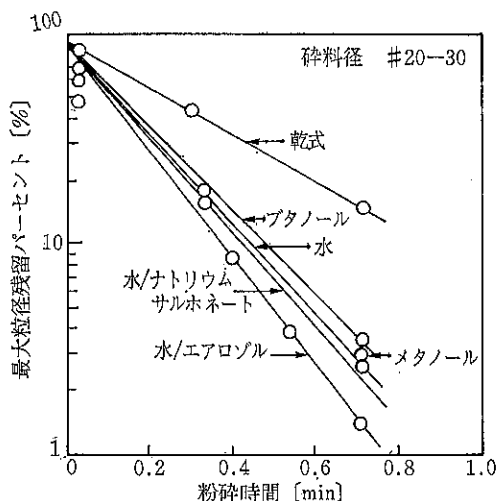


Fig. 1 ボールミルによる瀝青炭の乾式粉碎および各種媒液中での液中粉碎における1次消滅速度式の適用

* 名古屋大学工学部 化学工学科
(〒464-01 名古屋市千種区不老町)
Tel. (052) 781-5111

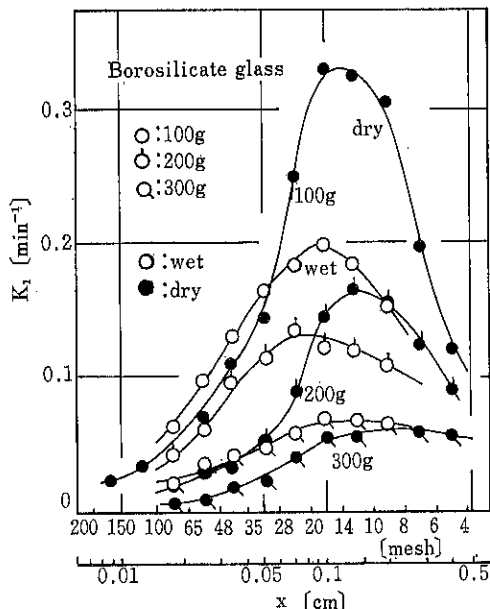


Fig. 2 ホウケイ酸ガラスの乾式粉碎と水中粉碎における粉碎速度定数 K_1 と碎料粒径 x との関係

また Fig. 2 は粉碎速度定数が粒径によって変化する様子を示したものである³⁾。これによると碎料粒径が大きいと K_1 の値は乾式の方が大きく、碎料粒径が小さくなるにつれて液中の方が効果的であることが分かる。これは液中では気中に比べて媒体の運動エネルギーが減少し、粗粒子の破碎が進まないのに対し、微粉碎においては碎料粒子の付着凝集が抑えられ、分散性が高められて粉碎速度が乾式より大きくなるためと考えられている。この結果よりボールミル（容量1.5l）について次の実験式が提出されている。

乾式粉碎

$$K_1 = 0.02 H_V^{-0.23} (W_S / W_B)^{-1.5} (x_f / x_0) \quad (2)$$

($x_0 = 1190 \mu\text{m}$)

液中粉碎

$$K_1 = 0.06 H_V^{-0.23} (W_S / W_B)^{-1.0} (x_f / x_0)^{0.7} \quad (3)$$

($x_0 = 840 \mu\text{m}$)

ここで H_V は無次元ビッカース硬度、 W_S は碎料質量、 W_B は全ボール質量、 x_f は碎料粒径、 x_0 は最適碎料粒径である。

次に破碎分布関数の観点から液中粉碎と乾式粉碎とを比較すると、一般に前者の方が破碎片が粗いと報告されている。たとえば、Fig. 3 は八嶋ら¹¹⁾によるガラス球の単一粒子破壊テストの結果であり、真空中や大気中に

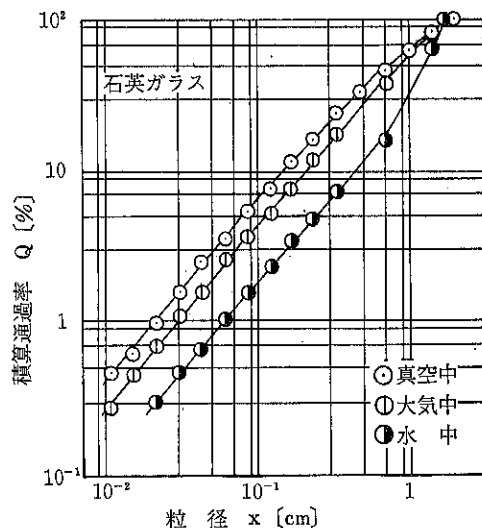


Fig. 3 単粒子破碎片の粒度分布

比べて水中での圧壊生成片の方が全体的に粗くなっている。また、Berube らのボールミルによる珪石の粉碎でも同様な結果が得られている⁴⁾。

これらの結果より液中粉碎では乾式に比べて破碎片が粗く破碎分布関数は微粉側で小さいものの、選択関数が大きく粉碎速度が速いために全体として粉碎が効果的に進行すると考えられている。したがって、粉碎のエネルギー効率からみても、液中粉碎は微粉碎に有効であるといえる。

さらに粉碎限界の観点からみると乾式粉碎では古くから限界粒径¹²⁾の存在が知られているが、最近では回分式のボールミル¹³⁾や遊星ミル¹⁴⁾を使って粉碎限界ないしは逆粉碎現象の機構の解明が進められている。また乾式連続操作では、分級機と組み合わせてサブミクロン粉碎も可能な粉碎機のシステムがいくつか発表されている^{15)~17)}が、一般に粒子の付着・コーティングなどにより粉碎の限界ははっきりしている。

一方、液中粉碎によると、転動ボールミルや媒体攪拌ミルなどによって小さな媒体を使用して比較的容易にサブミクロン粉体が得られている^{18), 19)}が、その粉碎限界についてはまだ十分明らかにされていない。

3. 粉碎条件の影響

3.1 媒体径

ボールミルを使った液中粉碎において、媒体径を小さくすることにより超微粉碎が可能であることが最近注目されるようになってきた。しかし、必ずしも媒体径を小さくする程細かい粉碎ができるというのではなく、こ

れは粉碎機の形式、媒体へのエネルギーの与え方によって異なってくる²⁰⁾。たとえば容器駆動型の転動ボールミルのようにボールの重量自体が粉碎に大きな影響を及ぼす場合には、あまりボール径が小さくなりすぎると粉碎速度が減少する。田中らの研究¹⁸⁾によるとチタン酸バリウムを砕料とした粉碎では Fig. 4 のように直径 2mm の媒体を使用した場合に粉碎速度が最も大きくなっている。このボールミルの粉碎速度に及ぼすボール径と粉末粒子径の影響については従来より様々な検討がなされているが、田代ら²¹⁾は最近両者を考慮に入れたモデル式

$$\frac{dS_p}{dt} = \frac{1}{W_1} \cdot \frac{dS}{dt} = a_0 D^{(3m-1)} \cdot \exp\left\{-a_4 \left(\frac{D}{d}\right)^n\right\} \quad (4)$$

を提出し、鉛系誘電体材料の水中粉碎において実験的な定数の決定により Fig. 5 の様な結果を得ている。ここで S_p は粉末の比表面積、 W_1 は粉末重量、 a_4 , a_0 , m , n は定数である。

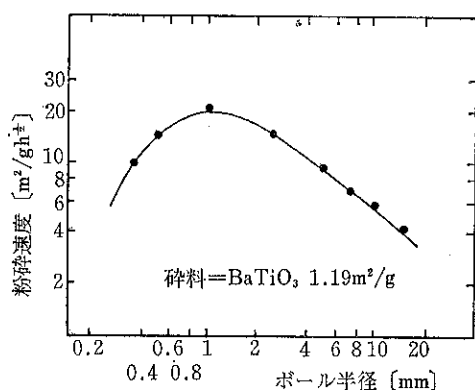


Fig. 4 粉碎速度とボール径との関係(転動ボールミル)

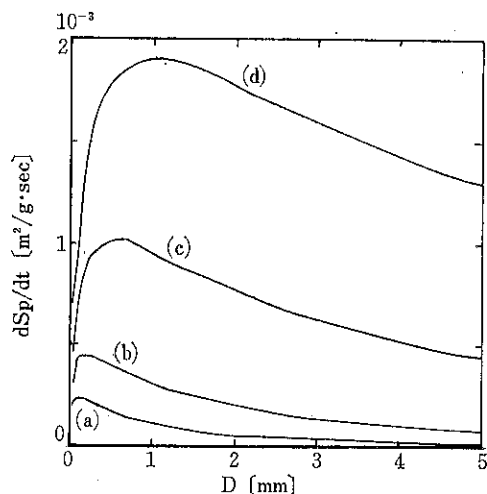


Fig. 5 粉碎速度のボール径による変化(粒径 (a) 1μm, (b) 2μm, (c) 5μm, (d) 10μm)

また振動加速度が 10G 程度の振動ボールミルでは粉碎速度を最大にする媒体径は 1mm となり²²⁾、遠心加速度が 150G に近い遊星ボールミルではさらに小さな媒体によってより微細な粉碎が実現できる傾向にある²³⁾。

媒体を強制的に攪拌して流動させる媒体攪拌ミルの場合は、直径 0.5mm 程度の小さなビーズを媒体として使用しても効果的に粉碎が進行することが認められている¹⁹⁾。このような小さなビーズを使用する場合、砕製品との分離の方法などが問題となってくるが、実用的には 0.3mm 程度のビーズまで使われる傾向にある。

3.2 砕料固体濃度

Fig. 6 は石英の振動ミル粉碎における水の添加率の影響を示したもの²⁴⁾で水分率が 0 から 1% 程度までの範囲では比表面積の増加速度が急激に増大するが、2% 辺りから減少し、40% 以上の水中粉碎では低水分率の時よりもさらに増大している。比較的少量の水の添加によって粉碎速度を高めることができるが、水分率が 2 から 40% 程度の場合に粉碎速度が低下するのは、砕料が粉体状からスラリー状になる遷移域でその流動性が極端に低下し、媒体の運動が抑制されて粉碎が有効に行われなためとされている。なお図中の破線は水中での解凝集なしの結果を示しており低水分率での乾式粉碎のみでは砕成物の比表面積の増加は限られている。

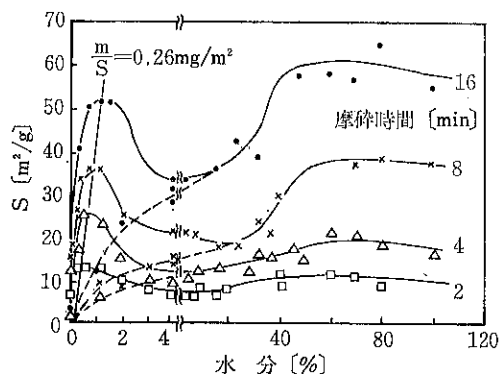


Fig. 6 振動ミルによる石英の粉碎特性と水分量 (破線は解凝集を行わない場合)

液中粉碎では通常は Fig. 7 にみられるように固体濃度の低い方が粉碎速度が大きくなる¹⁸⁾が、粉碎処理量の増大や後の乾燥エネルギーの軽減を考慮するとある程度高濃度の方が効率的となり、実際の液中粉碎操作における最適固体濃度は砕料、媒液の種類、スラリー充填率、粉碎機種および砕料、砕成物の粒度によって異なる。たとえば転動ボールミルによる石炭の水中粉碎において固

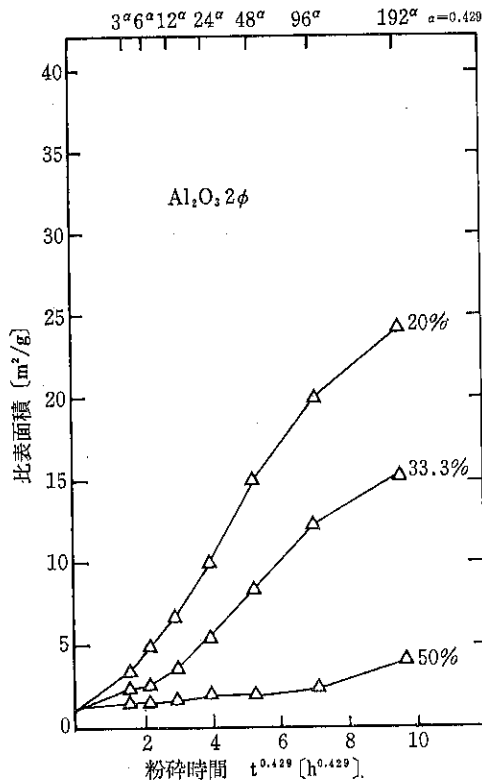


Fig. 7 粉碎速度と固体濃度

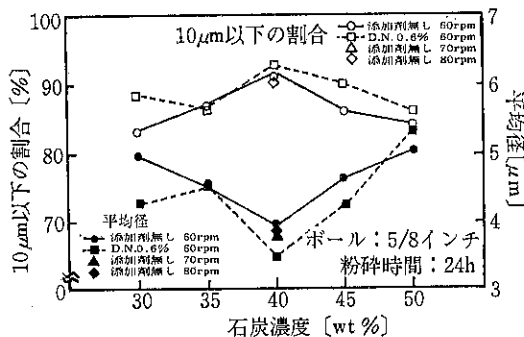


Fig. 8 砕成物粒度と固体濃度との関係

体砕料充填量を一定とした場合、Fig. 8²⁵⁾のように最適固体濃度は約40%となっており、低濃度では過剰な媒液による粉碎確率の低下により、また高濃度ではスラリー粘度増大による媒体運動の抑制によって粉碎速度が低下すると考えられている。結果的に砕成物が比較的粗い粒度でよい場合は高濃度で短時間の粉碎を行い、微粉碎が要求される場合は固体濃度を低くして長時間粉碎を行うことが望ましいとされている。特に微粉碎では粒度の減少に伴いスラリーの見かけ粘度が顕著に上昇して媒体の運動を妨げ粉碎速度が減少するため、微粉碎ではあまり固体濃度を上げることができない。

3.3 スラリー粘度

液中粉碎においてはスラリー粘度が粉碎速度に大きく影響し、その粘度には最適値があり、それをコントロールする事が重要であるといわれている。しかし単にスラリー粘度といってもその測定、制御は単純ではなく、主に媒液の粘度、上項の砕料濃度および砕料粒度によって影響され、また添加剤の作用ならびに温度によって変化する。さらにスラリーの非ニュートン性やミル内の剪断速度の分布などによりスラリー粘度と粉碎特性との関係を統一的に把握することは非常に困難である²⁶⁾。

転動ミルを用いた液中粉碎における媒液の粘度の影響についてはかなり古くから研究がなされており、たとえば1インチ程度のペブルを用いたオタワ砂の粉碎において媒液粘度が30から400cPの間で初期粉碎速度が大きく変化するが、ある程度粉碎が進行するとその影響を受けないことが既に50年程前に指摘されていた²⁷⁾。また、Hockingsら²⁸⁾による各種濃度のコーンシロップを用いた珪砂の粉碎実験 (Fig. 9) や Meloyら²⁹⁾の各種媒液による石英の粉碎において、いずれも媒液粘度が100cP以上になるとその影響が現れ初期粉碎速度が低下すると報告されている。一方、振動ミルでは数cPという低い粘度範囲でも、動粘度が大きくなるにつれて粉碎速度が小さくなる傾向がみられており³⁰⁾、粉碎機構の違いにより粉碎効果に対する媒液粘度の影響も大きく異なってくると考えられる。

スラリーの見かけ粘度については、一般に単分散剛体球についての Einstein の理論式

$$\mu_r = \frac{\mu_m}{\mu_0} = 1 + 2.5\phi \quad (5)$$

(μ_r : 相対粘度, μ_m : スラリーの粘度, μ_0 : 媒液の粘度, ϕ : 固体粒子の体積割合) を拡張した様々な半理論式、実験式が提案されているが、いずれにしろ上式に示

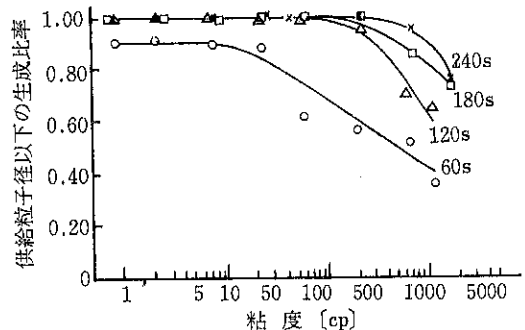


Fig. 9 ボールミル粉碎の粉碎速度に及ぼす粘度の影響

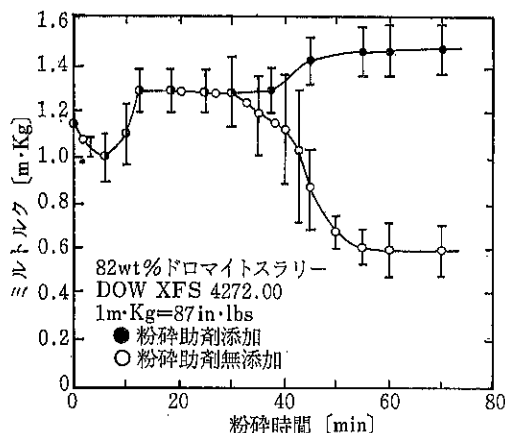


Fig. 10 ドロマイトの水中粉砕におけるミルトルクに及ぼす添加剤の影響

されているように固体粒子濃度の増加と共に増大する。またスラリー粘度は粉砕に伴う粒子の微細化と共に増大するが、表面活性剤などの添加剤を用いることによって大きく変化する。たとえば Fuerstenau ら³¹⁾はドロマイトのボールミル粉砕において添加剤がミルトルクに及ぼす影響を調べ Fig. 10 の結果を得ている。ここで粉砕時間30分すぎから添加剤のない場合にトルクが急激に減少したのは、スラリー粘度の増大によるボールのミル容器への粘着によるものとし、粉砕の限界粘度をボールの力学的モデルから計算して次式を得ている。

$$\mu_{cr} = \frac{\bar{F} \cdot t_F}{6\pi R_b^2 \cdot \ln \left\{ \frac{h_i(h_0 + R_b - C)}{h_0(h_i + R_b - C)} \right\}} \quad (6)$$

ここで $\bar{F}$ は落下するまでにボールに作用するミル半径方向の力の平均値、 t_F はボールがミル内壁についたスラリー層から離脱するまでに要する時間、 R_b はボールの直径、 h_i は付着スラリー層の厚さ、 h_0 は初期のボールとミル壁間の距離、 $C = R_b^2 \cdot r_m^2$ (r_m : 付着スラリー層内の圧力が大気圧に等しくなる、ミル内壁に平行な面で切断したボール断面の半径)である。この例では粉砕限界粘度として約40Pを得ている。Fig. 11 はその際の固体濃度と添加剤の有無によるスラリー粘度の変化を測定し、粉砕効率に及ぼす影響をみたものである。これによると固体濃度が80%前後以上になると、添加剤の効果が顕著となり濃度が増加してもスラリー粘度がそれほど増大せず、限界粘度に達するのを防いで粉砕速度をさらに高めている。同様の結果は Klimpel ら³²⁾による鉱石のボールミル粉砕でも認められている。彼らはさらに粉砕温度を高めることがスラリー粘度を低下させ、粉砕速度を増加させると指摘している (Fig. 12)。

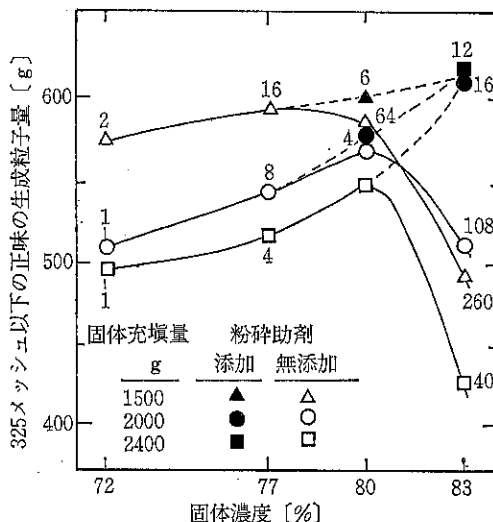


Fig. 11 粉砕効率と固体濃度との関係に及ぼす添加剤の影響 (図中の数字はスラリー見掛粘度[10P]を示している。)

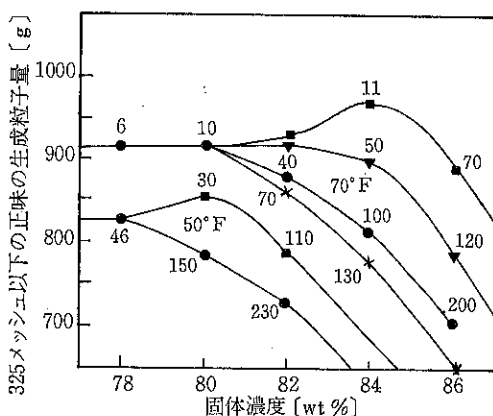


Fig. 12 粉砕効率と固体濃度の関係に及ぼす温度の影響 (図中の数字はスラリー粘度 [単位10P] を示す、●は添加剤なしの場合)

いずれにしても適当な添加剤を用いることにより、鉱物の連続式液中粉砕において一定の処理量では乾式粉砕よりも細かい製品粒度が得られ、また同じ粒度の製品ではより大きな処理量が得られると報告されている³²⁾。しかしながら、ボールミル粉砕において碎料単位重量当りの消費エネルギーと碎製品粒度との関係は添加剤の有無によってほとんど影響されないという報告もある³³⁾。

3.4 媒液の物理化学的特性と碎料強度

液中粉砕における媒液等の雰囲気の影響については、力学的な要因のみでなく物理化学的な要因を制御し、その作用機構を解明することが重要であることが指摘され

ている³⁴⁾が、実際の粉碎過程とこれらの物理化学的要因との関係を定量的かつ系統的に取り扱った報告はまだほとんどみられない。

液中粉碎によって乾式よりも粉碎性が向上する主な原因としては、液体による砕料強度の低下と砕料粒子の分散性の向上が考えられる。まず、前者の液体中での砕料強度の低下についてはいくつかの報告がある。たとえば Fig. 13 はスライドガラスにマイクロビッカース硬度計を使ってクラックを生じさせてその曲げ強度を測定したもので、水中の方が強度が低下していることがわかる³⁵⁾。この原因としてはいわゆる Reh binder 効果により固体表面の微細な割れ目（マイクロクラック）に極性物質が吸着して表面エネルギーを低下させそのクラックの拡大を容易にし、強度の低下を引き起こすと考えられて

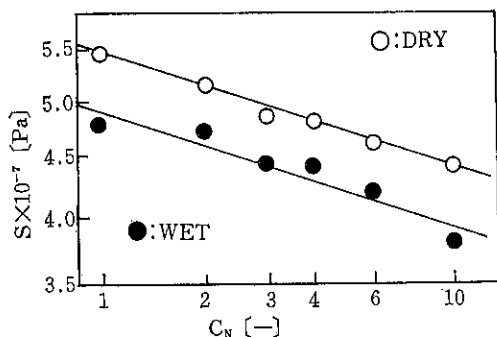


Fig. 13 クラックの数 C_N と曲げ強度 S との関係

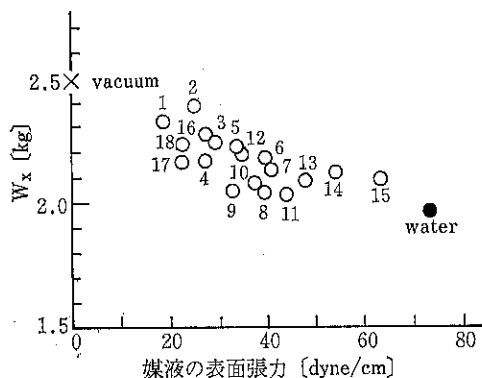


Fig. 14 アルミナ粒子の圧縮破壊強度と媒液の表面張力との関係

- | | |
|--------------|---------------|
| 1. ノルマルヘキサン | 10. ニトロメタン |
| 2. シクロヘキサン | 11. ニトロベンゼン |
| 3. ベンゼン | 12. シクロヘキサノール |
| 4. 四塩化炭素 | 13. エチレングリコール |
| 5. クロロベンゼン | 14. ホルムアルデヒド |
| 6. ベンゾニトリル | 15. グリセリン |
| 7. ベンズアルデヒド | 16. オクチルアルコール |
| 8. ベンジルアルコール | 17. メチルアルコール |
| 9. エトロエタン | 18. エチルアルコール |

いる。特に水分の影響は大きく、石英ガラスのマイクロ硬度に及ぼす媒液の影響を調べた研究³⁶⁾では、クラック開始荷重は他のいくつかの有機溶媒に比べて水の場合に最も小さく、かつ水の場合のみ時間依存性がみられ、それが水のガラス中への拡散によるものであることが明らかになっている。またスライドガラス表面のクラック長さの検討より、アルコール媒液の場合 C_4 まで炭素数の増加と共に応力拡大係数が増大し粉碎され易くなるが水に比べるとその効果は小さいという結果も得られている³⁷⁾。このようにして水は液中粉碎において1つの有効な媒液であるといえる。

ガラス以外の固体材料についてもその強度に及ぼす媒液物性の影響が報告されている。たとえば溶融アルミナ粉末の有機媒液中での圧縮破壊荷重と媒液の表面張力 (Fig. 14) あるいは双極子モーメントとの間には相関性があり、媒液の極性が大きい程砕料強度が低下する傾向がみられる³⁸⁾。

3.5 分散性

媒液の物理化学的物性は、砕料の分散効果に大きな影響を与える。固体粒子の液中での分散性は粒度分布や沈降容積ないしは沈降密度などによって評価され、その固液系のゼータ電位や濡れ性などと強い関係があり、これらは媒液の pH や双極子モーメント、表面張力、誘電率などによっても影響を受ける。さらに粉碎に伴う固体粒子の微細化によって一般に粒子の表面エネルギーが増大し凝集の傾向が増す。

液中粉碎操作において媒液の物性が粉碎速度に及ぼす影響を検討する上で、それが固体粒子の破壊強度に及ぼす効果と粒子の分散性に与える影響とを分離することはなかなか困難である。たとえば双極子モーメントの大きな媒液中で粉碎速度が大きくなる傾向が報告されている³⁹⁾が、これが前述の通り極性の強い媒液による粒子の強度低下によるものか、あるいは粒子の分散性向上によるものであるのか、それぞれの影響の程度は明らかでない。さらに粒子の微細構造中への媒液の吸着量に比例すると考えられる、媒液の双極子モーメントをその分子容で割った値 μ/V と粉碎速度との相関が検討され、合成フッ素アパタイト³⁹⁾やアルミナ等の粒子⁴⁰⁾については比較的よい対応が認められている。後者においては液中粉碎速度と媒液の新生表面への吸着速度との間にも材料によっては比較的よい相関が得られているが、一般的な結果ではないようである。同研究で得られている興味深い結果は、ソーダガラスのアルコール中での粉碎においてその炭素数の増加に伴いガラスの破壊靱性値は低下して脆くなるにもかかわらず粉碎速度は向上するという点で

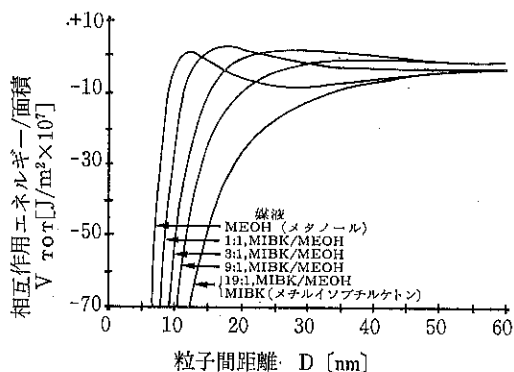


Fig. 15 粒子間距離と相互作用エネルギーとの関係に及ぼす媒液の影響

ある。このような結果からみても、Schubert が指摘するように⁴¹⁾実際の粉碎過程における媒液の効果は、直接的な砕料強度の低下よりもむしろ粒子間の相互作用の変化による分散性の向上に関係した効果の方が大きいと考えられる。

固液系のゼータ電位は固体粒子の媒液中の分散性に強く関与し、ゼータ電位の絶対値が大きい方が粒子間の反発力増大によって分散性が大きいことを示す。Ryncarz ら⁴²⁾は水溶液の pH を変えた石英のボールミル粉碎実験より、ゼータ電位が 0 の時に粉碎速度が最低となり、これは粒子の凝集によるものであるとしている。

媒液中の固体粒子の分散性はそれぞれの固液系によっ

て異なり、これを定量的に把握し液中粉碎機構の解明を計ることは容易ではないが、Sacks ら⁴³⁾はメタノールとメチルイソブチルケトン (MIBK) との混合液中でのボールミルによるアルミナの粉碎について、粒子の分散凝集性と関連して興味深い結果を得ている。すなわちその液中粉碎に伴う砕成物粒度やスラリー粘度、沈降密度、ゼータ電位、電気伝導率などを測定し、その変化の様子が静電的な反発力とファンデルワールス引力によって理論的に求められる粒子間相互作用エネルギーの変化 (Fig. 15) とよく対応していると報告している。すなわち図中で MIBK 濃度が 90% 以上になると相互作用エネルギーの値が常に負となり反発が起こらず粒子が凝集するが、これに対応して粒度の増大、沈降密度の低下、ゼータ電位の減少、粘度の増加が認められている。このようにして理論的に求められた相互作用エネルギーによって液中粉碎における分散性や粉碎特性をある程度評価できる可能性があると考えられる。最近、筆者らは溶融アルミナ粉の液中粉碎について、特に微粉碎域において媒液の比誘電率が大きい程粉碎速度の低下が抑制されるという相関を得ており、これも粒子の液中分散に関与するものと考えられる⁴⁴⁾。

3.6 液中粉碎と媒液効果

以上媒体ミルによる液中粉碎に影響を与えるいくつかの因子について述べたが、媒液の効果を中心にしてこれらを整理すると Fig. 16 の様になる。これらの因子の関係は非常に複雑で単純に表示することはできないが、あ

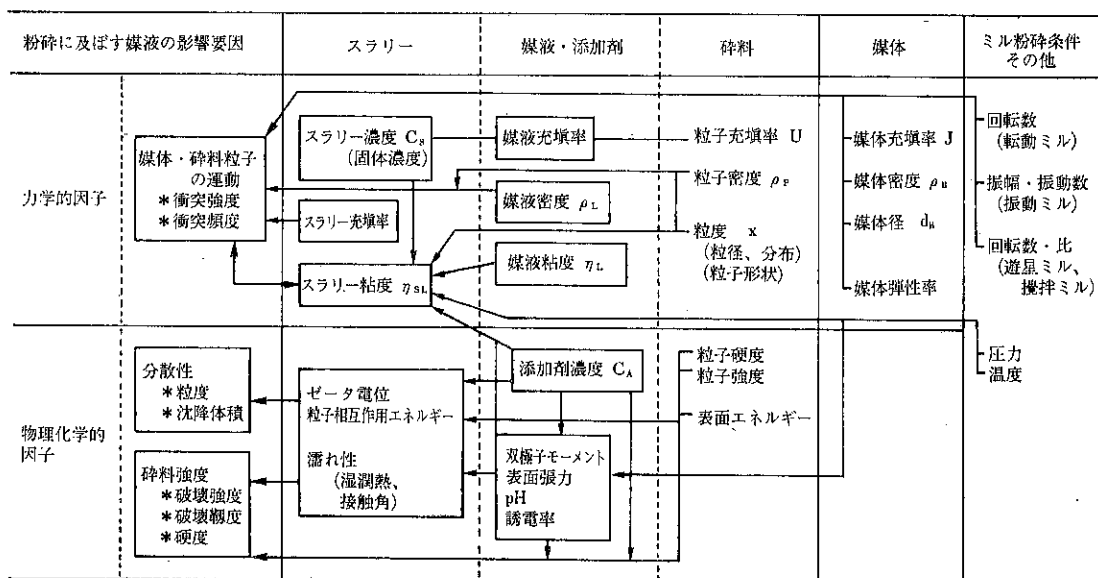


Fig. 16 媒体ミルによる液中粉碎に影響を及ぼす媒液の効果

る程度関係が深いと思われるものについて図中に矢印で示した。ここで媒液およびスラリーの物性が関与する因子は機械的ないしは力学的な因子と物理化学的ないしは化学的な因子とに分けることができる。前者は主にスラリー粘度で代表され、媒液粘度や他の物性、固体粒子濃度・粒度、添加剤、温度などによって決定され、媒体や碎料粒子の運動を規定するものである。一方、スラリー粘度は剪断速度によって変化するので、機械的な粉碎条件（粉碎機の回転速度・比／振幅・振動速度、媒体径・密度・充填率など）によっても影響を受けることになる。したがって最適なスラリー粘度またはその限界値は粉碎機の種類や粉碎媒体の条件によって異なることになる。

一方、媒液の物理化学的な要因は上述の通り碎料強度に及ぼす影響と粒子分散性に及ぼす影響とに分けられる。前者は媒液の双極子モーメントや表面張力、pH、誘電率、および固液系の濡れ性によって影響されると考えられる。また後者はこれらの媒液物性や粒子表面物性によって決まるゼータ電位、粒子相互間作用エネルギーあるいは固液系の濡れ性などによって決まるものである。

液中粉碎に及ぼす媒液の影響について様々な観点から研究が進められてきているが、これらを十分に把握するためには個々の因子を定量的に測定し、これらの間の関係を明らかにしていくことが必要で、今後の課題として残されている点が多い。

4. 液中粉碎と摩耗

液中粉碎は乾式粉碎に比べてより細かい粉碎が可能な反面、媒体等の摩耗量が多くなり、碎成物の純度の低下を引き起こすことが問題となっている。これに対しては大きく分けて次の3つの方策が考えられる。

- 1) できるだけ摩耗が少ない粉碎条件および耐摩耗材料を使用する。
- 2) 摩耗粉が製品から分離しやすい媒体を用いる。
- 3) 碎料と同じ材料の媒体を使う。

ここで方法3)は製品純度の点から優れているが、それぞれの碎料に合わせて全く同じ材料で媒体を作ることには困難である。通常方法1)が一般的であるが、純度の高いセラミックス材料を作るための微粉碎には例えば鋼球媒体を使用し摩耗鉄粉を酸洗除去するといった方法2)の可能性もある。摩耗の形態は主に次の4つに分類され、様々な観点からの検討がなされている⁴⁵⁾。

- 1) 凝着摩耗 (Adhesive wear)
- 2) アブレシブ摩耗 (Abrasive wear)
- 3) 腐食摩耗 (Corrosive wear)
- 4) 表面疲労 (Surface fatigue)

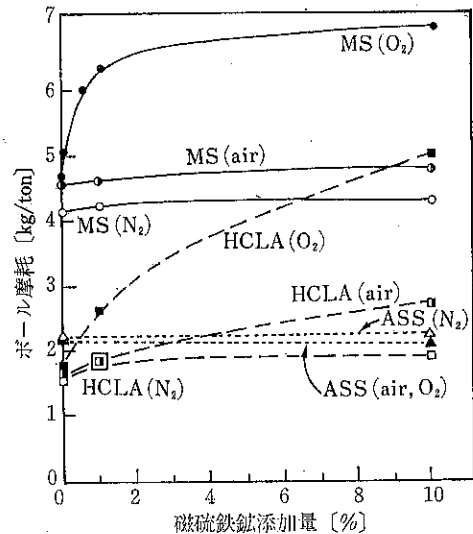


Fig. 17 軟鋼 (MS), HCLA 鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼 (ASS) 製ボールの摩耗におよぼす磁硫鉄鉱添加量の影響 (タコナイト粉砕60分)

通常の粉碎機内部では、これらが単独で起こるのではなく通常いくつか重なって生じ、その程度は粉碎条件や雰囲気によって異なる。たとえば粉碎媒体として低炭素鋼、高炭素鋼、オーステナイト系ステンレス鋼を用い、 O_2 , N_2 , 空気中でタコナイトを粉砕し、媒体および雰囲気の影響をみた Iwasaki らの研究⁴⁶⁾によると、Fig. 17に示すように磁硫鉄鉱のような硫化物を添加すると電気伝導特性が変化し、炭素鋼球では腐食摩耗が大きく、大気中の酸素の影響を強く受ける。一方、ステンレス鋼球では腐食摩耗は少なく硫化物添加や酸素の影響もほとんどなく摩耗量が一定している。

その他粉碎機中でのボール媒体の摩耗については数多くの研究があるが、金属媒体についてこれらをまとめた研究⁴⁷⁾によると、ボールの摩耗速度はボール径の2乗（ボール表面積に対応）から3乗（ボール重量に対応）に比例しており、粉碎条件によっても異なることが明らかになっている。ボール媒体からの摩耗量は Fig. 18にみられるように時間と共に増大するが必ずしも時間に比例するとは限らない。またボール媒体の硬度順、すなわち同図ではアルミナ>ジルコニア>シリカ（碎料）>スチールに必ずしも対応していない⁴⁸⁾。しかしながら摩耗量は媒体の材質にかかわらず Fig. 19に示すように、碎成物の比表面積に対して両対数紙上でほぼ直線的な結果が得られている。

振動ボールミルの水中粉碎条件との関連についてみると、摩耗速度は振動速度（振幅×振動数）の2乗、従っ

てボールの運動エネルギーに比例するという関係も得られている⁴⁹⁾。また筆者らの研究においても、振動ボールミルを用いた水中粉碎では鋼球媒体の摩耗量と砕成物の粒度との関係は振動数には影響されず⁵⁰⁾、媒体の摩耗速度はボール径のほぼ3乗に比例すること、そして砕料の硬度が大きい程摩耗速度が大きくなる傾向が得られている。また、液中粉碎における媒体摩耗と媒液物性の関係についてはまだほとんど明らかにされていないが、水および数種の有機媒液中での液中粉碎において、同じ粒度の砕成物を得る時の摩耗量が媒液の種類によって異なり、媒液の粘度と媒体摩耗速度との間に相関性がみられている⁴⁴⁾。

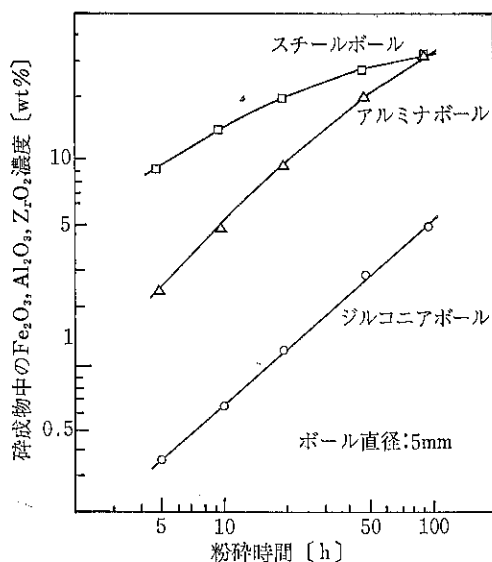


Fig. 18 シリカの水中粉碎における媒体摩耗による不純物の混入

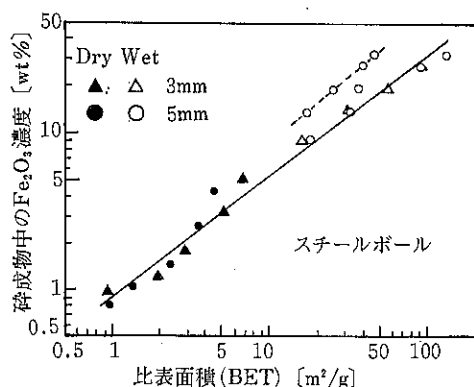


Fig. 19 鋼球媒体からの不純物混入量と砕成物比表面積との関係

5. 液中粉碎におけるメカノケミカル効果

液中粉碎と乾式粉碎とでは砕成物の物性が大きく異なってくるが、液中粉碎においても粉碎による微細化に伴って結晶構造不整が顕著となり、これが粒子の活性化をもたらし、種々の化学反応を引き起こす原因となる。

Fig. 20 は Reh binder ら²⁴⁾による石英の振動ボールミル粉碎における砕成物の比表面積と無定形相の比率の変化を示したものである。これから乾式粉碎では約20m²/gの粉碎限界に達した後、投入エネルギーは結晶構造不整の生成のみに消費されるが、液中粉碎では無定形相は比表面積の増加に比例して増大しかつ大きな比表面積が得られている。

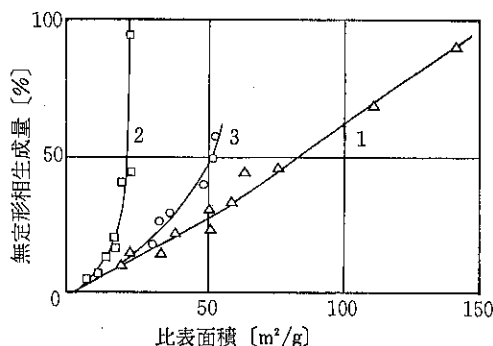


Fig. 20 石英の振動ボールミル粉碎における無定形相比率と砕成物比表面積の関係
1. : 80%水分添加粉碎
2. : 乾式粉碎
3. : 1.2%水分添加粉碎

Tkáčová ら⁵¹⁾は振動ミルを用いた石英やマグネサイトなどの乾式および水中粉碎において、砕成物の比表面積、X線分析による無定形相比率および過剰エンタルピー (Fig. 21) を測定している。その結果、乾式粉碎でも水中粉碎でも投入エネルギーに対してこれらの量に本質的な差はなく、したがって摩耗量を抑えるためには乾式粉碎の終了後、短時間液中粉碎を行うことが効果的である可能性があるという提案をしている。

液中粉碎におけるメカノケミカル反応の一例としては Fig. 22 に示すように、窒化珪素をメタノール中で粉碎する際に媒液中に水分が含まれているとアンモニアが生成し、含水量が大きくなるにつれてアンモニアの量が増加する現象が報告されている⁵²⁾。また、鋼球媒体を用いた液中粉碎において媒液中に水やメタノール、アセトン等が存在すると、摩耗した鉄粉粒子との反応により水素

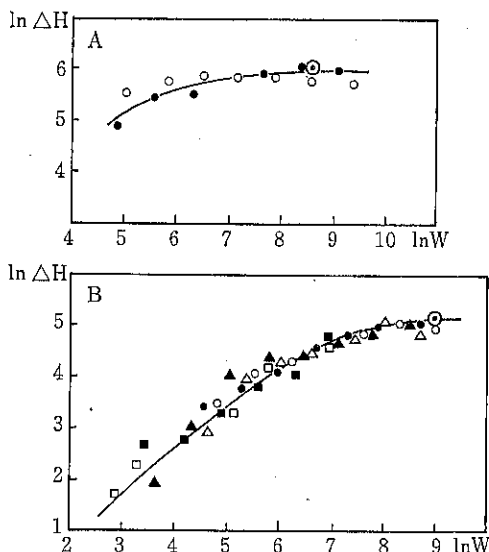


Fig. 21 石英(A)とマグネサイト(B)の粉砕仕事 W と過剰エンタルピー ΔH との関係
(白抜印: 乾式, 黒塗印: 水中, $\odot$ 印: 乾式粉砕後水中解凝集)

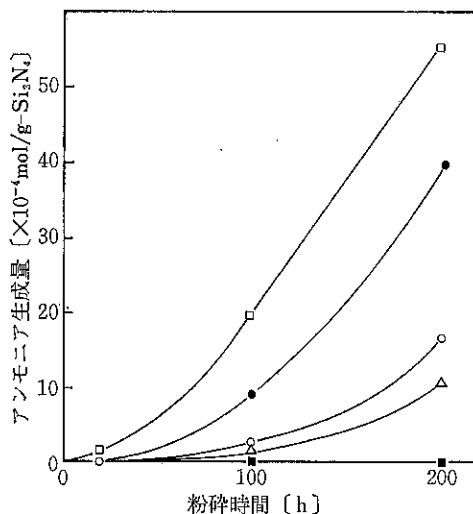


Fig. 22 アモルファス Si_3N_4 の粉砕におけるアンモニア生成に及ぼす含水率の影響
($\square$: 20.1, $\bullet$: 14.3, $\circ$: 8.87, $\triangle$: 3.02, $\blacksquare$: 0.00)

ガスが発生するという現象も見出されている^{44),53)}。

液中粉砕によって粒子の微粒化を計るのみでなく、媒液中で粒子に機械的なエネルギーを与えることにより、化学的に活性化された固体粒子の新生表面における反応を利用して粒子の表面改質を行う試みがなされている。たとえば水、アルコール、アセトンなどの混合液中での

粉砕・摩砕によって、石英やアルミナ粒子などの表面改質を行い、これらの親、疎水性を制御した報告がなされている^{54),55)}。

6. おわりに

以上液中(水中, 湿式)粉砕とそれに伴ういくつかの現象に関する従来の研究結果について、限られた範囲ではあるが最近の報告を含めて紹介した。液中粉砕の操作自体は歴史的に古くから行われているものであるにもかかわらず、その粉砕機構はまだ解明されていない点が多に。特にそれぞれの固体粒子-媒液系において、添加剤や時には雰囲気気体も関与し、単に機械的・力学的な面のみでなく物理化学的ないしは化学的な問題が益々重要になってきている。

また、砕成物に対するファイン化の要求が一層厳しくなる傾向に対応し、粒度の精密なコントロールと共に不純物を少なくする液中砕砕プロセスを開発すること、ならびに粒子の表面改質を含めた複合材料の製造やその他の新素材創製のためのプロセスを開発することも今後の大きな課題である。

さらに最終製品を得るまでに必要なエネルギーを最少にするような、後処理工程をも考慮にいれた経済的な液中砕砕システムの検討も重要となってくるであろう。

参考文献

- 1) 神保元二: 粉体工学会誌, **26** (6), 444 (1989)
- 2) 神保元二: 化学工場, **26** (10), 23 (1982), 化学工業, 11月号, 897 (1990)
- 3) 神田良照, 郡司宏, 竹内宏介, 佐々木清彦: 材料, **27**, 663 (1968)
- 4) Berube, M. A., Y. Berube and R. Le Houillier: Powder Technol., **23**, 169 (1979)
- 5) Klimpel, R. R. and L. G. Austin: Powder Technol., **31**, 239 (1982)
- 6) 神田良照: ケミカルエンジニアリング, **29** (9), 26 (1984)
- 7) 桑原好孝, 鈴木和夫: 化学工学の進歩 第19集 粉粒体工学, 化学工学協会編, 槇書店, p. 61 (1985)
- 8) Kirchner, K. and J. Leluschko: Chem.-Ing.-Tech., **58** (5), 417 (1986)
- 9) Celik, M. S.: Powder Technol., **55**, 1 (1988)
- 10) 八嶋三郎編: 粉砕と粉体物性, 培風館, p. 150 (1986)
- 11) 八嶋三郎, 斉藤文良, 三国哲郎: 化学工学論文集, **2** (2), 150 (1976)
- 12) 田中達夫: 化学工学, **18**, 160 (1954)

- 13) Scheibe, W. : Preprints of the 1. World Congress Particle Technology, (Nürnberg, 1986), Part II, p. 93
- 14) 趙千秋, 神保元二 : 化学工学論文集, 15 (6), 1197 (1989)
- 15) 横山藤平, 浦山清, 横山豊和 : 粉碎, No. 28, 76 (1984)
- 16) 中村定司 : 化学装置, 31 (5), 128 (1989)
- 17) 長岡治, 石川剛 : 第24回技術討論会テキスト, 135 (1989)
- 18) 田中謙次, 南井喜一, 脇野喜久男, 上井勲 : 材料, 35, 54 (1986)
- 19) 土師陽子, 楠真澄 : 第24回技術討論会テキスト, 127 (1989)
- 20) 趙千秋, 横山豊和, 神保元二 : 平成2年度春期研究発表会講演要旨集, p. 33 (1990)
- 21) 田代新二郎, 五十嵐秀二 : 日本セラミックス協会学術論文誌, 98 (10), 1082 (1990)
- 22) 田中謙次 : 学位論文, p. 79 (1990)
- 23) 横山豊和, 谷山芳樹, 神保元二, 趙千秋 : 平成2年度春期研究発表会講演要旨集, p. 43 (1990)
- 24) Rehbinder, P. A. and G. S. Chodakow : Silikat-techn., 13 (6), 200 (1962)
- 25) 小久保利光, 岩田博行, 茂呂端生 : 燃料協会誌, 66(5), 358 (1987)
- 26) Clarke, B. and J. A. Kitchener : Brit. Chem. Eng. (London), 13, (7), 991 (1968)
- 27) Schweyer, H. E. : Ind. Eng. Chem., 34 (9), 1060 (1942)
- 28) Hockings, W. A. et al. : Trans. AIME, 232, 59 (1965)
- 29) Meloy, T. P and D. Crabtree : Dechema Monographien, 405 (1966)
- 30) Suzuki, K. and Y. Kuwahara : J. Chem. Eng. Japan, 19 (3), 191 (1986)
- 31) Fuerstenau, D. W., K. S. Venkataraman and B. V. Velamakanni : Inter. J. Mineral Proc., 15, 251 (1985)
- 32) Klimpel, R.R. and W. Manfroy : Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17 (14), 518 (1978)
- 33) Fuerstenau, D. W., P. C. Kapur and B. Velamakanni : Inter. J. Mineral Proc., 28, 81 (1990)
- 34) Somasundaran P. and I. J. Lin : Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11, (3), 321 (1972)
- 35) Kanda, Y., Y. Abe, M. Yamaguchi and C. Endo : Powder Technol., 56, 57 (1988)
- 36) Hirao, K. and M. Tomozawa : J. Am. Ceram. Soc., 70 (7), 497 (1987)
- 37) 伊ヶ崎文和, 内田邦夫, 神谷国男, 白鳥美保, 後藤昭博, 河村光隆 : 粉体工学会平成元年度春期研究発表会講演要旨集, p. 22 (1989)
- 38) Imanaka, O., S. Fujino and K. Shinohara : Bull. the Japan Soc. of Prec. Engg., 2 (1), 22 (1966)
- 39) 久保輝一郎, 宮崎高嶺 : 工業化学雑誌, 71(9), 1301 (1968)
- 40) 伊ヶ崎文和, 内田邦夫, 神谷国男, 後藤昭博, 河村光隆 : 粉体工学会平成2年度秋期研究発表会講演要旨集, 76 (1990)
- 41) Schubert, H. : Aufbereitungs - Technik, 3, 115 (1988)
- 42) Ryncarz, A. and J. Laskowski : Powder Technol., 18, 179 (1977)
- 43) Sacks, M. D. and C. S. Khadilkar : J. Am. Ceram. Soc., 66 (7), 488 (1983)
- 44) Yokoyama, T., G. Jimbo, T. Nishimura, K. Tamura : 7th European Symposium Comminution, Preprints, Part 2, 893 (1990)
- 45) 橋本建次著 : 粉体摩耗の対策, p. 2 (1981)
- 46) Iwasaki, I., S. C. Riemer and J. N. Orlich : Wear, 103, 253 (1985)
- 47) 神保元二 : 粉体工学研究会誌, 1, (1), 32 (1964)
- 48) 鈴木和夫, 桑原好孝, 石塚紀夫 : 粉体工学 会誌, 26 (6), 411 (1989)
- 49) 桑原好孝, 鈴木和夫, 石塚紀夫, 村上和光, 伊藤龍美 : 粉体工学会 昭和63年度春期研究発表会講演要旨集, 118 (1988)
- 50) 横山豊和, 田村希志臣, 野崎賢治, 神保元二 : 化学工学協会 第54年会研究発表講演要旨集 (1989), p. 274.
- 51) Tkáčová, K. and N. Stevulova : Powder Technol., 52, 161 (1987)
- 52) 菅野善則, 鈴木和夫, 石塚紀夫, 桑原好孝 : 日本化学会誌, (6), 808 (1984)
- 53) Yokoyama, T., T. Tamura and G. Jimbo : 'Particology' 88, Science Press, Beijing, p. 178 (1988)
- 54) 宇津木弘, 遠藤敦, 鈴木昇, 木村幸恵, 郷豊 : 粉体工学 会誌, 26 (9), 646 (1989)
- 55) 宇津木弘, 遠藤敦, 鈴木昇, 郷豊, 馬場憲之 : 粉体工学 会誌, 27 (10), 664 (1990)

微粒子の機械的複合化プロセスにおける メカノケミカル現象

仙 名 保*
Mamoru Senna

1. はじめに

改造した微粉砕機を用いて各種の複合粒子を調製することは、ホスト-ゲスト選択の自由度の大きさ、操作の簡便さなどから広範な用途に適応可能と考えられている。しかし、こうした複合化がどのようにして起こるかに関する基礎的な研究例は少ない^{1)~3)}。調製時にホスト-ゲスト間に起こる多様な相互作用に関する知見は、複合現象の最適化、生成した複合粒子の機能の予測や制御のためにとりわけ重要である。本稿では、いくつかの実験結果をもとに、上記の点をメカノケミカル現象に主眼を置いて概説する。

2. 基礎実験方法の概要

本稿で紹介する基礎実験において、被覆されるホスト粒子としては平均粒径約12および100 μm の PMMA (MB 12, MB 100, セキスイ化成品) および 100 μm のソーダライムガラスビーズ (ユニビーズ UBL 100 STS, ユニオン) を使用した。また、被覆層を形成するゲスト粒子としては平均一次粒径 0.014 μm の酸化チタン (MT 150W, 帝国化工)、炭酸鉛 (Merck, 分析用) および Table 1 に示す金属微粒子試料を使用した。

高速回転によって粉体層に圧縮/せん断応力を印加するための装置 (メカノフュージョンシステム AM 15 F, ホソカワミクロン) に若干の改良を加えて複合粒子を調製した。得られた複合粒子の表面および断面を SEM および TEM によって観察した。また、複合粒子を湿式回転ボールミルもしくは油圧プレスで処理することによ

Table 1 ゲスト金属微粉体

金属	名 称	平均 粒径/ μm	製 造 元
Ni	2D04	0.76	三井金属鉱業
Ni	2004	0.04	三井金属鉱業
Ag	TFS-50	0.5	田中貴金属工業
Ag	U.F.P	0.5	日新製鋼
Ag	Ag ULVAC	0.07	真空冶金
Cu	TFC-1000	0.8-1.5	田中貴金属工業
Cu	1040	0.41	三井金属鉱業

り表面層を強制的に剝離させた表面を観察し、剝離面の局所元素分析を行った。さらに、表面のゲスト粒子を溶解させてその性状およびホストとの相互作用を検討した。以上に加え、構造、表面分析のために X 線回折、IR 吸収スペクトルおよび XPS (ESCA) 測定を行うとともに、各種の方法で局部温度の測定を試みた。

3. 複合粒子表面の性状

メカノフュージョンのような攪拌せん断型の装置を用いた場合、回転速度を増大させたりギャップを減少させることによってせん断速度を増大させると、表面の凹凸がより顕著になることがある。このような現象はホストに変形しやすい有機ポリマーを用いたときにとくに顕著である。上記の所見は、装置中で、表面ゲスト層の褶曲や部分的な剝離と再付着とが繰り返起こることを示唆する。このような変形は、酸化チタンのような無機物微粉体のみでは起こらないから、表面層の変形に際してはホスト材料の寄与が無視できないものと思われる。ちなみに、ガラスをホストとした場合には、このような凹凸はほとんど認められない。

* 慶応義塾大学理工学部
(〒233 横浜市港北区日吉 3-14-1)
Tel. (045) 563-1141

4. 表面層の構造

PMMA 被着粒子をエポキシ樹脂に包埋したのち数 μm にスライスした試料を透過電子顕微鏡によって観察したところ、Fig. 1 に示すように MMA 上の被着層は緻密な外層と、ホスト層に貫入した比較的疎な内層の2層から成ることがわかった。このうち、内層ではゲスト内にホスト層成分が高い割合で混合されているものと思われる。このことは、上記の凹凸に関する所見と矛盾しない。ガラス粒子はスライスに耐えなかったため、研磨表面の SEM 観察を行ったところ、Fig. 2 に示すように、PMMA の場合に比較すればはるかに僅少ではあるが、ガラス粒子上の TiO_2 の母相への貫入によるとみられる構造が随所に認められた。

5. ホスト—ゲスト間の物理的相互作用

TiO_2/PMMA 系複合粒子 1 g をエタノール 8 cm^3 と直径 6.5 mm のガラスボール 21 個と共に 20 cm^3 のガラス円筒容器中に投入し 120 min 回転ボールミルを行った試料の外観を Fig. 3 に示す。同図によれば、被着した TiO_2 は球殻の一部の形状を保持したまま剝離し、剝離層は固結している。また、剝離層はその後の超音波洗浄によってホスト粒子から容易に脱離した。このことは、被着が TiO_2 の、ホスト粒子上での圧密とホスト粒子表面への貫入とによって起こっていることを示唆する。こ

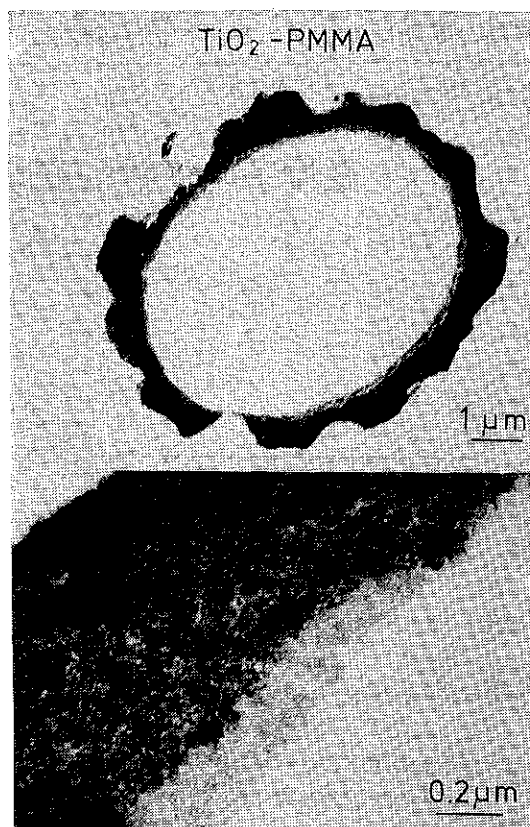


Fig. 1 TiO_2 -PMMA 系複合粒子断面の TEM 像

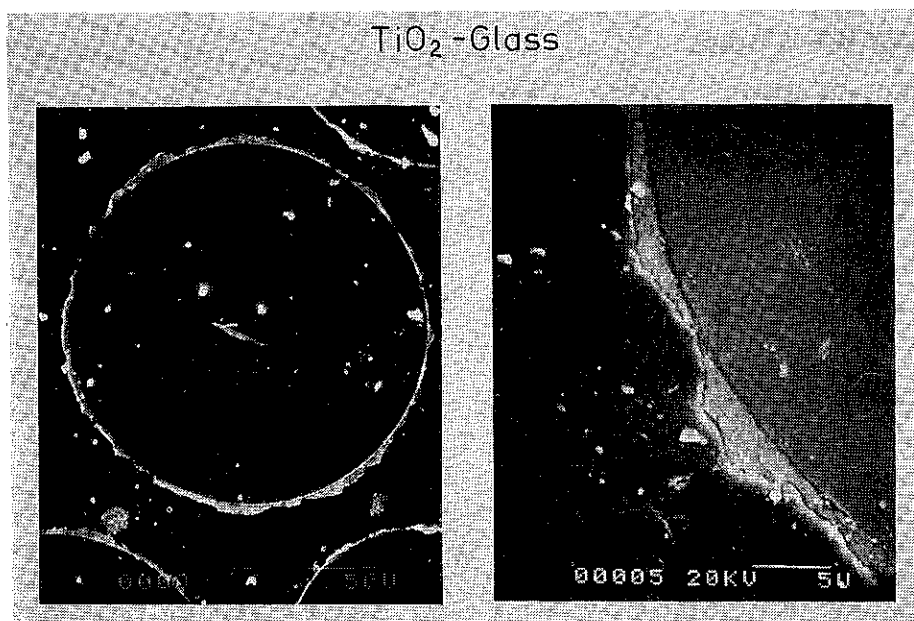


Fig. 2 TiO_2 -Glass 系複合粒子断面の SEM 像

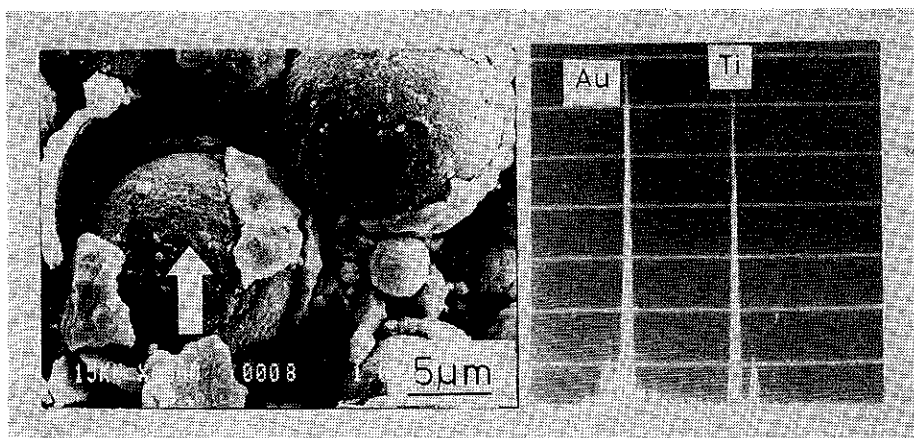


Fig. 3 TiO₂-PMMA 系複合粒子の表面層剝離面の SEM 像と EDS 分析チャート

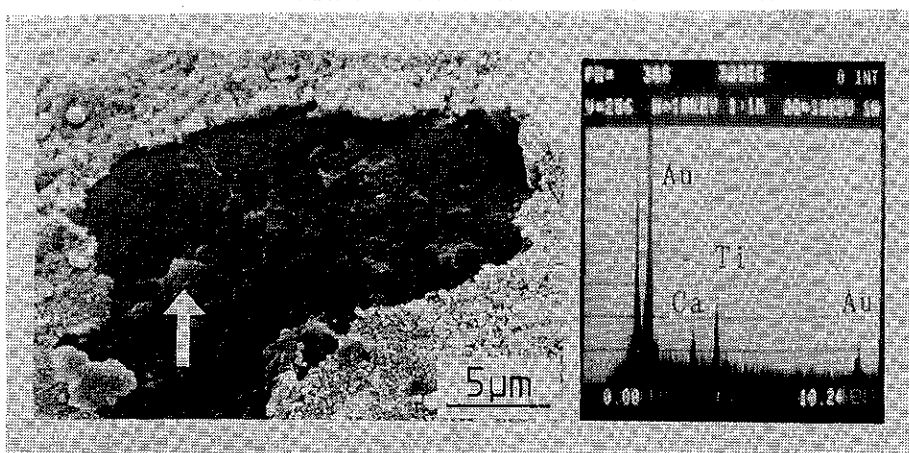


Fig. 4 TiO₂-Glass 系複合粒子の表面層剝離面の SEM像と EDS 分析チャート

の点を確認するために、剝離層の脱離後の表面部分に関して局所元素分析を行ったところ、Fig. 3 に示すように明瞭な Ti のピークが観察された。剝離後表面に露出した部分は 2 層の被着層のうち内層に相当するものと考えられ、表面粒子の一部がホスト粒子に貫入したことを裏付けている。

ガラス粒子上の TiO₂ は上記の条件による回転ボールミルでは剝離しにくかった。そこで油圧プレスによって粒子層を圧縮したところ、Fig. 4 に示すように、明瞭な剝離が観察された。剝離部分について PMMA の場合と同様に局所元素分析を行ったところ、Fig. 4 に示すように、この場合にも Ti のピークが認められた。したがって、PMMA よりはるかに軟化しにくいソーダ石灰ガラスにおいてもなお、表面における何らかの局所的な変形のためにゲスト層のホストへの強固な接着が起こっているものと思われる。ただし、ホスト粒子への貫入は PMMA の場合の方がガラスの場合よりはるかに顕著である。

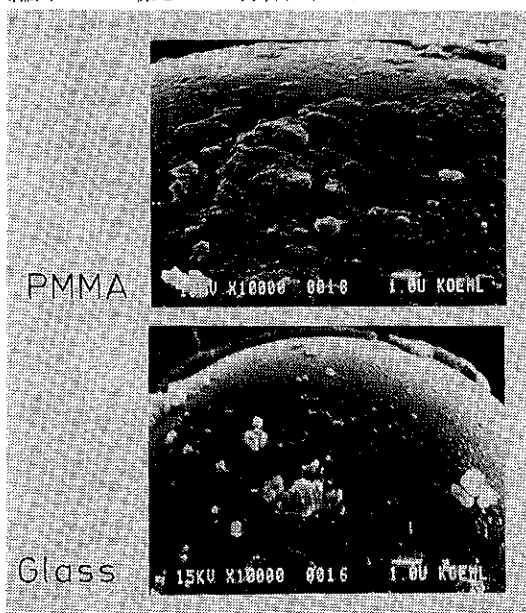


Fig. 5 TiO₂ 溶解後のホスト粒子表面の SEM 像

ゲスト粒子層の剝離の状況，したがってホストとゲスト粒子の付着の状況は物質の組合せのみでなく，ホスト粒子の粒径によって変化する．たとえば，粒径約 $100\mu\text{m}$ の PMMA を用いて $20\mu\text{m}$ 粒子の場合と同様な条件下で複合化を行わせ，同様な剝離試験を試みたところ，剝離の様相は平均 $12\mu\text{m}$ の試料の場合とは若干異なり，むしろ同様な粒径のガラス粒子の場合に近い様相を呈した．このような粒径による被着状態の差異は，応力印加時のホスト／ゲスト粒子界面において有効な応力および温度の差異に起因すると考えられる．したがって，より詳細な解析のためには，よりよく定義された条件下で温度および応力の効果を独立に解析することが不可欠であ

る．

ゲスト層を化学的に除去すると，局所的に残留部分が検出される．これは，ゲストが化学的に安定なゲスト層によって化学的に安定化されているためと考えられる．この安定化の機構は，被覆と化学的複合化の2面が考えられる．すなわち，ほぼ $100\mu\text{m}$ の同一な粒径を有する PMMA およびガラスに，同一条件で被着させた TiO_2 を， 12N の H_2SO_4 水溶液中で 48h 攪拌して溶解させたところ，Fig. 5 に示すように，ガラス上の TiO_2 の方がより容易に溶解・脱離し，露出したホスト粒子の表面もガラスの方がよりなめらかであった．ただし，同一試料でも個々の粒子によりかなりの差異が認められた．こ

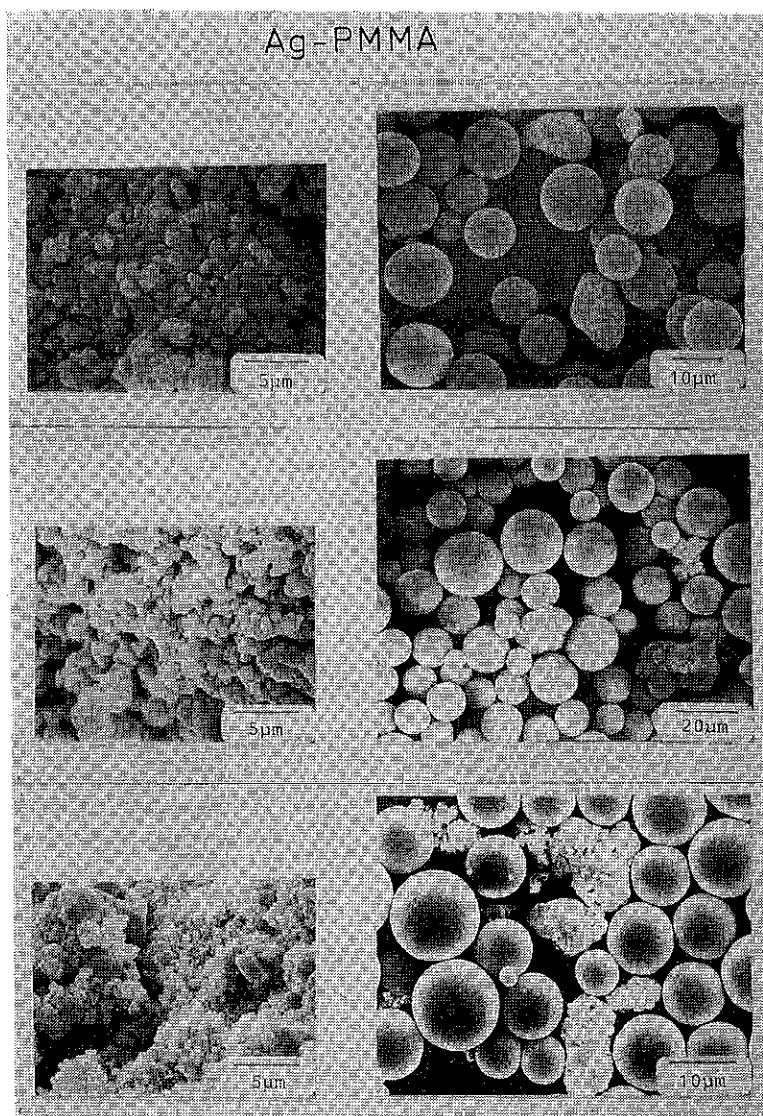


Fig. 6 Ag-PMMA 系複合化の失敗例

のような溶解試験の結果は、断面 SEM 像によって観察されたように、ゲスト粒子層のホストへの貫入の深さと関連しているように見受けられる。

6. 複合化におけるゲストの付着と自己造粒

よく知られているように、複合粒子のゲストに用いるような微粉体を空气中で一次粒子に分散させることは容易ではない。しかるに、せん断摩擦による機械的複合化においては、ゲスト粒子が解砕されつつ表面への接着と複合化が進行するよう見受けられる。したがって、原料粉体供給時に凝集しているゲスト粒子を用いる場合でも、その分散手段を特に構じなくても多くの場合、ホス

ト表面にゲスト粒子層を容易に得ることができる。

しかし、上記のメカニズムは、ホスト-ゲスト間の接着の方がゲスト間の付着/造粒よりも容易である場合に限られる。この原則が当てはまらない場合には、所期の複合粒子は得られない。たとえば、PMMA 表面に塑性変形のきわめて容易な銀粒子を複合化させようとするとき、Fig. 6 に示すように銀粒子間の造粒の方が優先的に起こり、PMMA 表面への銀の接着はほとんど観察されない。ゲストが銅粒子の場合、Fig. 7 に示すように、粒子が十分微細なら被覆が起こるが、粗大粒子の場合は複合化が起こりにくい。これに対し、銀や銅より固いニッケルの場合には、Fig. 8 に示すように粒径にかかわりなく複合化が容易に起こる。

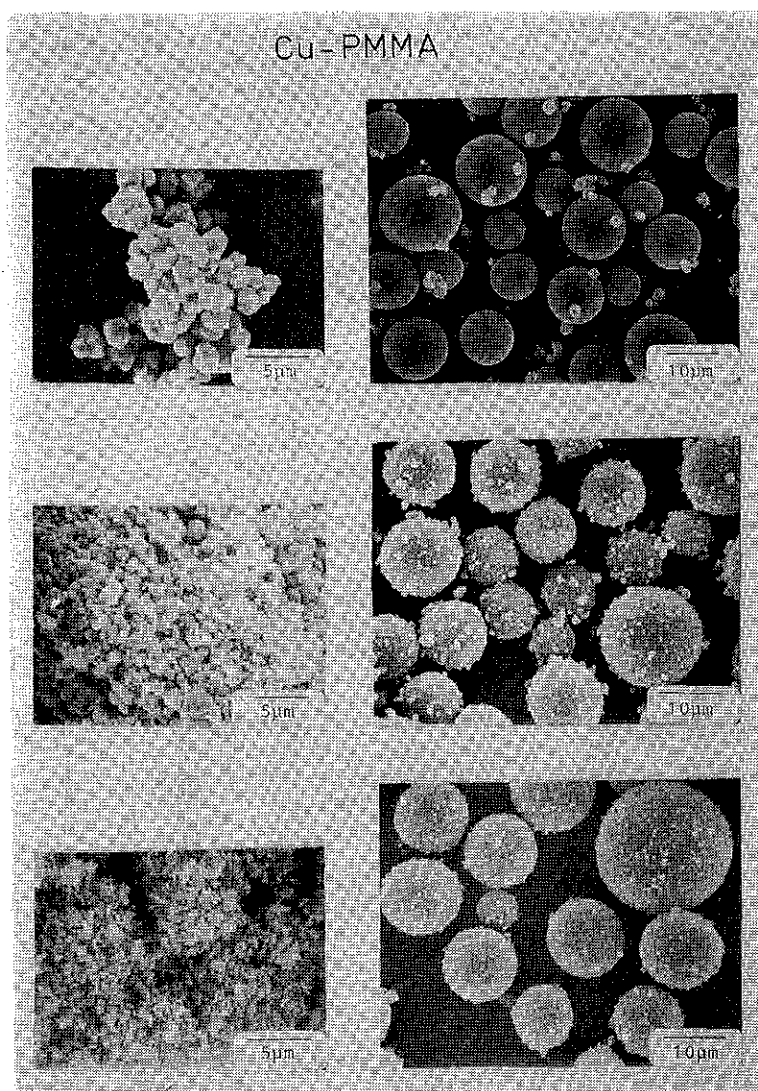


Fig. 7 Cu-PMMA 系複合化の例

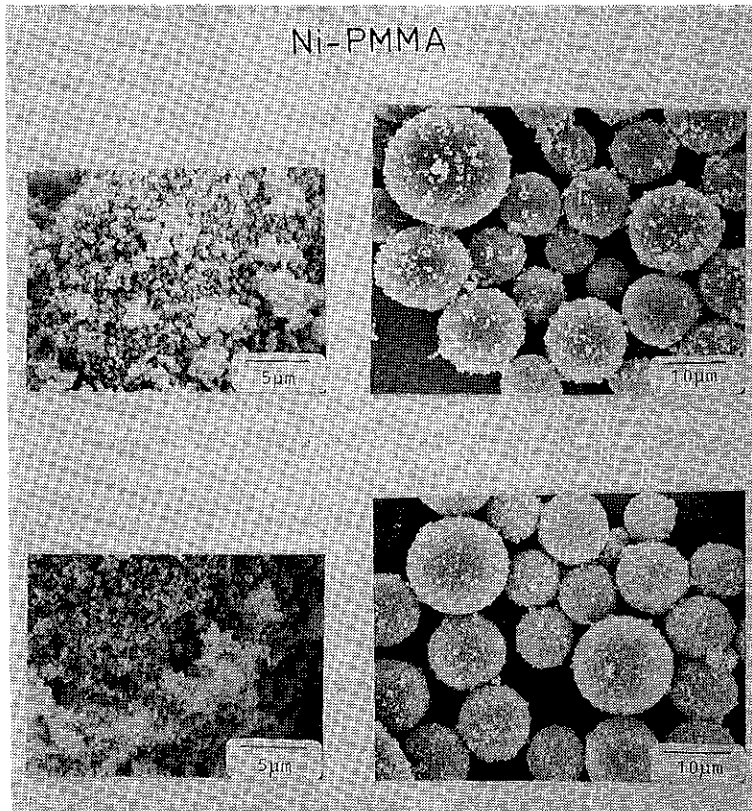


Fig. 8 Ni-PMMA 系複合化の例

7. 複合過程におけるメカノミカル現象

機械的手法によるホスト-ゲスト間の複合化そのものをすべてメカノケミカル現象と呼ぶのは、メカノケミカル現象の定義の拡張のしすぎである。すなわち、単に軟化したホスト表面にゲスト粒子が粘着によって被覆する場合には、ホスト-ゲスト間の相互作用はほとんど純粋に物理的である。しかるに、複合過程中には実は、多種多様なメカノケミカル現象が観察される。

その一つは、ゲスト物質がせん断応力によって活性化、無定形化もしくはメカノケミカル分解を起こす現象である。たとえば、 PbCO_3 をガラスもしくは PMMA 上に複合化させると、Fig. 9 に示すように、表面の X 線回折パターンにはブロードニングした炭酸鉛と酸化鉛のピークが観察される。また、ガラスビーズ上に複合化された TiO_2 は、Fig. 10 の X 線回折図から明らかなように、著しい無定形化を起こしている。このことは、実用的な見地に立つとき、プラス、マイナスの両側面を有する。すなわち、反応性や触媒活性の向上といった利点が期待される反面、電磁氣的性質や色材特性などは低下

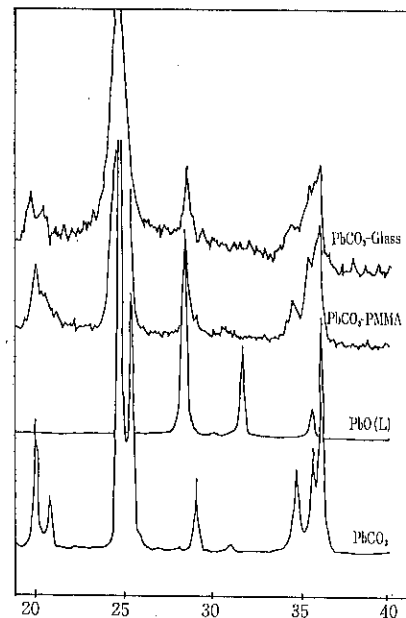


Fig. 9 PbCO_3 -Glass および PbCO_3 -PMMA 系複合粒子および PbO (L-リサージ), PbCO_3 原料の X 線回折プロファイル

する可能性がある。

TiO₂/PMMA の組合せにおいて、単純混合物と複合粒子の IR 吸収スペクトルを比較すると、Fig. 11 に示すように 3300cm⁻¹ 付近のピークは複合粒子のみに特徴的であり、これはホスト-ゲスト間の何らかのメカノケミカルな相互の結果であると考えられる。

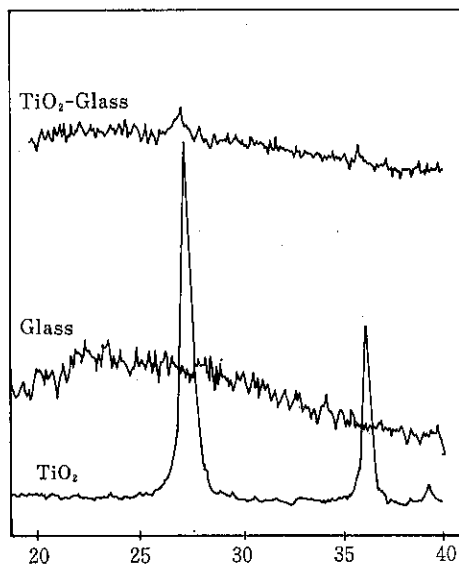


Fig. 10 TiO₂-Glass 系複合粒子上の TiO₂ および原料 TiO₂ と Glass の X線回折プロフィール

さらに、TiO₂/ガラス複合粒子における O_{1s} および Ti_{2p} の ESCA のピークは、Fig. 12 に示すように複

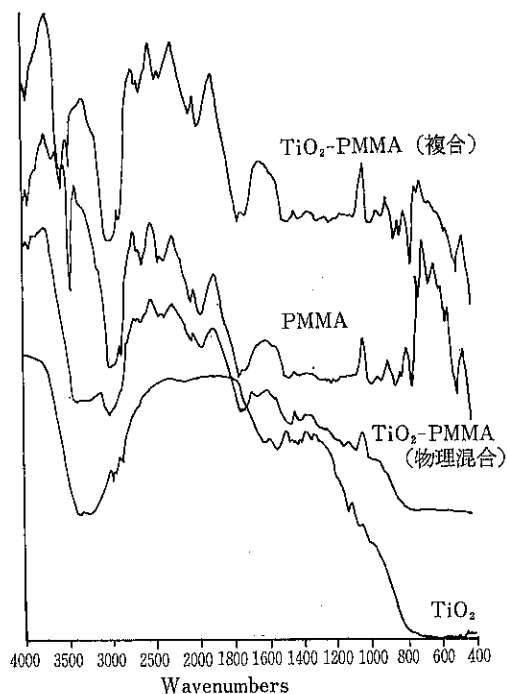


Fig. 11 TiO₂-PMMA 系複合粒子、同系物理的混合物および両原料の IR スペクトル

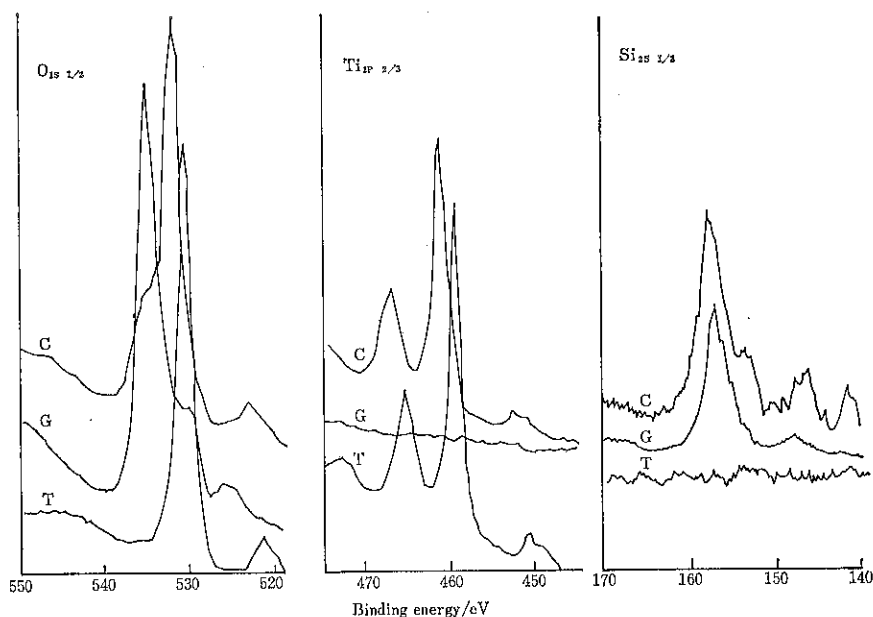


Fig. 12 TiO₂ (T), Glass (G) および同複合粒子 (C) 表面の XPS (ESCA) 分析チャート

合化によって明確にシフトし、複合化によってホスト-ゲスト両者の間に電子の授受を伴う相互作用が存在することを強く示唆する。

複合化に伴うゲスト物質の溶解性の低下もしくは化学的安定化のすべてがメカノケミカル現象に基づくものとは考えにくい。すなわち、ホストが PMMA などの場合にはむしろその軟化に伴う保護皮膜の形成を考えたほうが自然である。しかし、ガラス上の TiO_2 には、いかに摩擦熱による温度上昇を考慮に入れてもガラスの保護皮膜が形成されているとは考え難く、この場合にはむしろ ESCA の結果からも推測されるように、化学結合の形成に近い化学的安定化、換言すればメカノケミカルな相互作用に伴う安定化と考えられる。

8. まとめ——粒子設計への応用のために

機械的手法によって被覆型複合微粒子を種々の条件で調製し、ホスト粒子表面に被着・成層したゲスト粒子の剝離を電子顕微鏡によって観察した結果、ホスト粒子が PMMA、ガラスいずれの場合でも同粒子表面へのゲスト粒子の強固な接着が観察された。ただし、ゲスト層のホスト表面への貫入は PMMA の方がより顕著であった。接着や剝離の状況はホスト粒子の種類のみでなく、ホスト粒子の粒径などによっても変化する。これらの現象の、より詳細な解析には、よりよく定義された条件下で温度および応力の効果を独立に解析する必要がある。

機械的複合法をより高度な粒子設計に応用するには、まだ多方面にわたる考慮や基礎研究が必要である。たとえば、ゲスト粒子がホスト表面においてどのような密度で分布し、またどのように配向しているか、などは定量的に評価することがまだできていない。このことは電子材料、色材その他の応用を考える際に早急に解決する必要がある。

また、複合化に伴うホスト-ゲスト間の化学的相互作用の評価と制御は、複合粒子の化学的機能性を考える際に決定的に重要である。この点に関しては、触媒化学の先駆的研究に学ぶところが多い。たとえば、触媒能の点では白金にはるかに劣る金は酸化鉄に配向担持されると、単体との電子授受に伴って種々の触媒活性を示すことが知られている⁴⁾。複合化に伴う電子授受は本稿でも示したとおりであり、このような現象が有効に利用されれば、複合化に伴う化学的側面にさらに新たな期待を寄せることもできよう。

引用文献

- 1) Tohei Yokoyama, K. Urayama, M. Naito and Toyokazu Yokoyama, Kona, 5 (1987) 59.
- 2) T. Yokoyama, K. Urayama, M. Naito and M. Katou, Funsai, 32 (1988) 78.
- 3) M. Naito and M. Yoshikawa, Kona, 7 (1989) 119.
- 4) 春田正毅, 表面科学, 8 (1987) 407.

特許一言メモ No. 119

——外国公報類への受入れ印の廃止——

(特許庁万国工業所有権資料館)

外国公報類への受入れ印が、平成2年9月より廃止されています。これは昭和62年5月25日法律第25号による特許法等の一部改正により、特許法第124条等に規定する期間（いわゆる無効審判の除斥期間）が廃止されたため、外国公報類のわが国への受入れ日（頒布日）の確定

行為としての受入れ印が不要になったため。

問合せ先：特許庁万国工業所有権資料館第二閲覧班

電話 03-3581-1101 内線 3812

(特許情報 NEWS No. 60 平2.9より)

メカノフュージョンの新素材開発への応用

その機能と適用

横山 藤平*

Tohei Yokoyama

1. 緒 言

メカノフュージョン技術は、乾式固相法における粉体材料の処理手段として、現在大きな関心を持たれている。特に、性質の異なる異種材料を組み合わせ、従来無かった新しい粉体材料を開発しようとする試みは無限の可能性があり、広い分野において応用の研究開発が盛んになってきている。

メカノフュージョン システムは、超微粉砕機として開発されたオングミルと同様の機構を持った装置であるが、特別な条件を除いて粉砕は目的でない。同じ機構で微粉砕機となったり、メカノフュージョン作用がおこなったりするのは、一にかかって取り扱う材料の物性による。

ここでは経験的ではあるが、最近の具体的な材料について実験例からメカノフュージョンの機能について概説する。

2. メカノフュージョンの原理

メカノフュージョン法の原理を Fig. 1 に示す。本装置は一定量の粉末材料を投入した円筒状のケーシングが高速で回転しており、ケーシングの内壁に対してその曲率半径よりも小さな半径を持った半月形のインナーピースが固定されている。そのためインナーピースの中央部においては、ケーシングの内壁との間隙が最も狭くなっている。

試料粒子群はケーシングの回転による遠心力を受けて、ケーシングの内壁面に圧密され、更にインナーピー

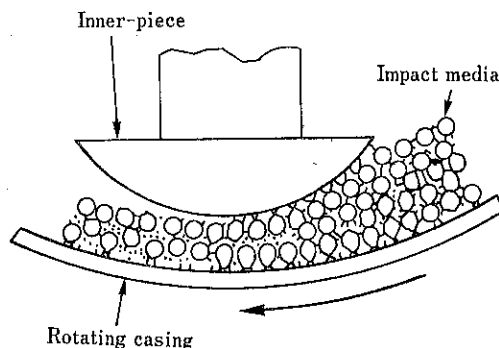


Fig. 1 メカノフュージョン作用のモデル図

スとケーシング内壁の間において強い圧縮力と摩擦剪断力を受ける。また、これと同時に粒子は転がり作用を受ける。勿論、粒子同士の衝突や、インナーピースへの衝突作用もあると思われるが、粒子が小さいため上記三つの作用からみれば極めて小さいものと考えられる。粒径の異なる二種の粉体材料の複合化においては、大きい粒子が核となり、小さな粒子が表面層となるのが一般的な複合化の形態である。

また、メカノフュージョンではインナーピースの後にスクレーパが設けられているのが普通であるが、処理粒子（主に核粒子）の粒度が大きいときには、スクレーパが不要の場合がある。

3. 処理材料の物性と装置の特性

粉体材料の種類は無限にあり特定の組み合わせについては言及できないが、現在までの経験から一般的にまとめると次のようなことが云える。

1) 材料が磁物質のような脆性を持つものでは粉砕が

* 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

起こる。いわゆる表面粉砕で粒子の表面から直接微粉が発生する。

この場合材料の粒度は数 100 μm ある方が粉砕効果は良好で、原料が砕料であると同時に媒体となり粉砕が促進する。

この場合はオングミルとして働き、連続運転が可能であるが、メカノフュージョンでは一定の処理時間が必要であり、オングミルとは異質の操作になる。

メカノフュージョンについては、

2) 靱性や展性を持つ材料（例えばプラスチックや金属）や、また脆くても球状粒子（例えばガラスビーズやシリカ球）の場合は、これが核粒子となって、溶融または破壊が起こる限度以下の運転条件で、複数の種類の材料についてメカノフュージョンができる。

3) 一般的に異種の材料間に粒度の差があれば、細かい粒子が表面層となる。粒度差が大きい程良い結果が得られる。

4) 同程度の粒度の材料でも、一方の粒子が硬い場合は、これが粉砕媒体となって他方の粒子を粉砕（分散）して核粒子となり、微粉化された粉体が表面物質となる。

5) 材料の両者が硬く、同程度の粒度（数 10 μm ～数 100 μm ）ではメカノフュージョンができないことがある。

6) 塑性変形する不定形粒子は、圧縮と転がり作用を受けて球形化される。この場合、微粉が含まれておれば、その微粉は大きな粒子の表面に結合して造粒され、粒度が揃ってくる。結果として流動性が向上する。

7) 複数の粉体が同程度の超微粉（数 μm から sub

μm ）の場合（例えば酸化物超電導材料や顔料）は、均質混合（精密分散）の形となる。

4. 実験によるメカノフュージョンの機能

1. 複合化の形態

現在まで数多くの材料の組み合わせについて実験が行なわれてきたが、結合のメカニズムについては今のところ充分には解明されていない。それは処理する材料の物性と組み合わせによって種々の形態をとるため、一様には説明できないからである。

この問題については慶応義塾大学の仙名教授のもとで研究がすすめられているが、 TiO_2 と核粒子としての PMMA またはガラスビーズの組み合わせにおいては、核粒子の表面に TiO_2 の侵入が認められている。

メカノフュージョンではその複合の形態は、組み合わせる材料と処理条件によって核粒子の表面に一方の粒子が侵入する「表面融合」、化学的な反応を伴う「メカノケミカル結合」、2種の材料が渾然一体となった「融合」や、また強固に結合していても単なる「固結」といった多くの場合が考えられる。

1.1 核粒子硬度の影響

宮城工専の丹野氏は、表面層の結合の状態が核粒子の硬度によって変わることを報告したり、その結果を Table 1 に示す。

これは表面粉体として Si_3N_4 を用い、核粒子として SUS, Cu, Pb-Sn について実験したものである。

表面の粉体の結合状態は処理時間と共に変化するが、

Table 1 核粒子の硬度と表面層の状態（丹野）

Samples	Treatment Time [min.]						
	5	10	30	60	120	180	300
SUS/ Si_3N_4	A	C	S	S	S	S	S
Cu/ Si_3N_4	A	A	C	C	C	S	S
Pb-Sn/ Si_3N_4	A	A	C	C	C	C	C

[Note] A : Agglomeration, C : Coagulation, S : Consolidation.

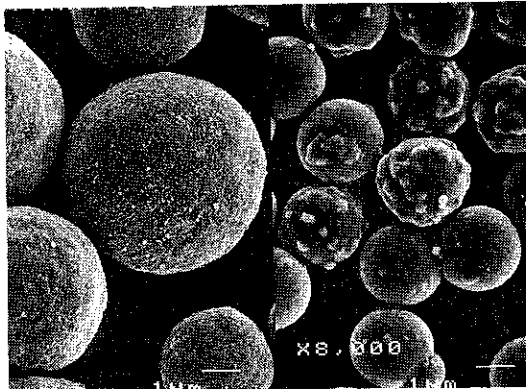
核粒子材料の硬度にも影響される。処理の初期では表面層は粗く疎であるが、次第に密になり、終段では緻密な固結層になる。また、SUS を核粒子として表面粉体に PSZ , Al_2O_3 を使ったときも同様の傾向が見られることが報告されている。

丹野はこの段階を、Agglomeration (A), Coagulation

(C), Consolidation (S) と分類した。

核粒子の硬度が異なる場合、表面層の状態が違うことは吾々の実験においても確認されている。

Photo 1 は表面粒子として TiO_2 を、核粒子に (a) PMMA, (b) SiO_2 を使用した処理品の表面電顕写真である。



(a) 核粒子：PMMA

(b) 核粒子：SiO₂

Photo 1 2種の核粒子に TiO₂ を処理した表面の状態

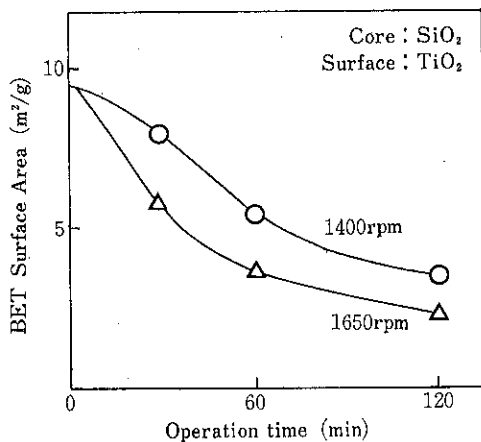


Fig. 2 比表面積と処理時間の関係

硬度が低い PMMA の場合 TiO₂ は粒子としての形を残しているが、SiO₂ の方は緻密な溶融状の表面を呈している。

Fig. 2 は SiO₂ (核) と TiO₂ について処理時間と共に変化する比表面積を表わしたものであるが、これからも粒子の表面が疎から密に変化する状態が窺われる。比表面積は「表面融合」の一つの指標になるものと思われる。

1.2 超塑性合金とセラミックスの複合化

大阪府立大学の東、佐藤、宮南氏他は、Al-Li 系の超塑性合金粒子 (約200 μ m) と SiC (約2 μ m) をメカノフュージョン処理し、SiC の微粒子が、合金を構成する微小結晶粒子の粒界に沿って、合金粒子の内部までほぼ完全に充填されている様子を観察した³⁾。合金粒子の中心部の電顕写真を Photo 2 に示す。

超塑性合金が塑性変形現象を起こすためには一定の温度と応力が粒子に作用することが必要であり、この場合の温度は500 $^{\circ}$ C 程度と云われている。

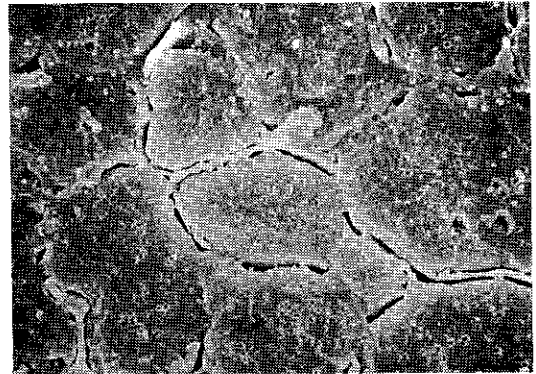


Photo 2 Al-Li 超塑性合金の微結晶粒子の粒界に侵入した SiC (粒界の間に白く見える) (佐藤)

現在のところ、メカノフュージョンで処理中の粒子の表面温度を直接測定する方法がないが、吾々の経験でもいくつかの材料で、瞬間的にでもかなりの高温になったのではないかと推測されることが度々あった。上記の実験はこれを裏付けるものと思われる。

1.3 金属と金属の複合化

メカニカルアロイングは乾式固相法で合金を作る新しい手法として最近研究が活発に行なわれている。吾々は Ni-Al (49 atm. % Al) を材料として、メカノフュージョン法を用いてメカニカルアロイングの実験を行なっ

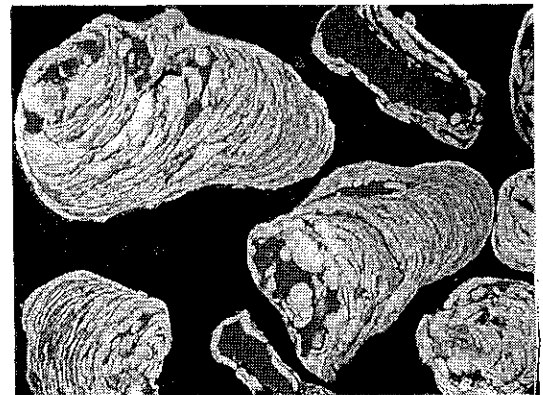


Photo 3 Al-Ni 複合粒子の断面 (15時間処理品)



Photo 4 Al-Ni 複合粒子の断面と XMA マッピング像 (100時間処理品)

た。処理時間 5, 15, 50, 100 時間毎にサンプルを採って、これを包埋、研磨して電顕で観察した。Photo 3 は 15 時間処理品の断面、Photo 4 は 100 時間処理品の一部を X 線マイクロアナライザー (XMA) で観察したものである。

100 時間処理品では Al, Ni が均一に分散していることが分かるが、X 線回折によっても合金の成分は見当らなかった。しかし、同一材料を 43 分間メカノフュージョン処理したものを、溶射材として減圧プラズマ溶射したところ、溶射層の中に金属間化合物の生成が認められた。

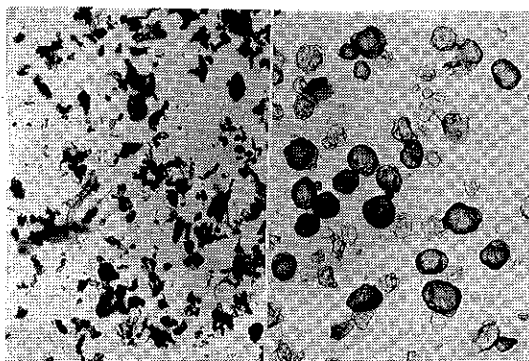
2. 球形化 (造粒作用, 流動性の向上)

2.1 プラスチックの球形化

Photo 5 の左は四フッ化エチレン樹脂の粉碎品で、写真に見られるように非常に不規則な形状をしているが、これをメカノフュージョン処理すると、右の写真のように球形化される。

Fig. 3 はこの粒度分布を示したもので、処理時間と共に球形化が進み、粒径が大きくなる。粉碎品に含まれていた微粉は核となる粒子の表面に固着して造粒される。球形化が進むとインナーピースにかかるトルクがだんだん小さくなっていく。これは初期の不規則な形状の粒子に対して、転がり効果により抵抗が小さくなるためと思われる。

また、メカノフュージョン処理によるコーンスターチ (約 $7\mu\text{m}$) とシリカ粒子 ($0.016\mu\text{m}$) の流動性の評価については、寺下、梅田、宮南氏らによって報告されている³⁾⁴⁾。



(a) 処理前

(b) 処理後

Photo 5 一成分系 (テフロン) の形状制御 (球形化)

2.2 金属の球形化

Photo 6 の左は、 0.8mm の銅線をほぼ径と同じ長さで切ったものの拡大写真である。

これを 30 分間メカノフュージョン処理すると、右に示す形状の粒子になる。

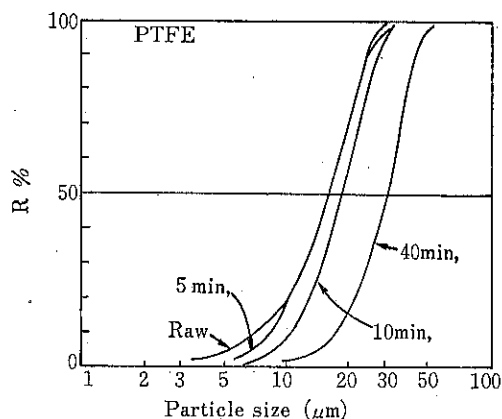


Fig. 3 造粒作用による粒度の増大

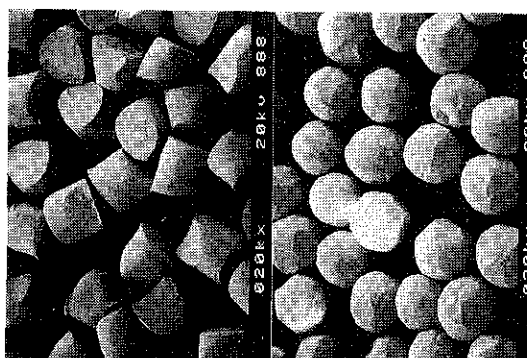


Photo 6 銅線 (0.8mm 直径) 切断粒の球形化

この写真を見ていると、出っぱった部分に圧力がかかり塑性変形して次第に丸くなり転がり易くなっていく粒子の機内での動きが見えてくるようである。適当なクリアランスと回転速度で、長時間処理すれば真球に近づくものと思われる。できるだけ抵抗を小さくしようとする自然の法則であろうか。

同様のことが鉄の場合にも起きる。Photo 7 の左上は薄い鉄板をカッターでみじんぎりにしたもので、これをメカノフュージョン処理すると、右上 (20 分)、右下 (40 分)、左下 (60 分) の順で球形化されていく。流動性が最初の材料よりも格段に向上する。

球形化は塑性変形の起こり易い材料に効果がある。

3. 均質化

3.1 PMMA にマグネタイトの分散

前出の佐藤、宮南、Alonso 氏らは PMMA ($50\mu\text{m}$) とマグネタイト ($0.16\mu\text{m}$) を用いて混合分散の実験をおこなった⁵⁾。

この実験ではまず材料を高速攪拌型混合機で処理し、変化する材料の白度を連続的に測定している。各配合比

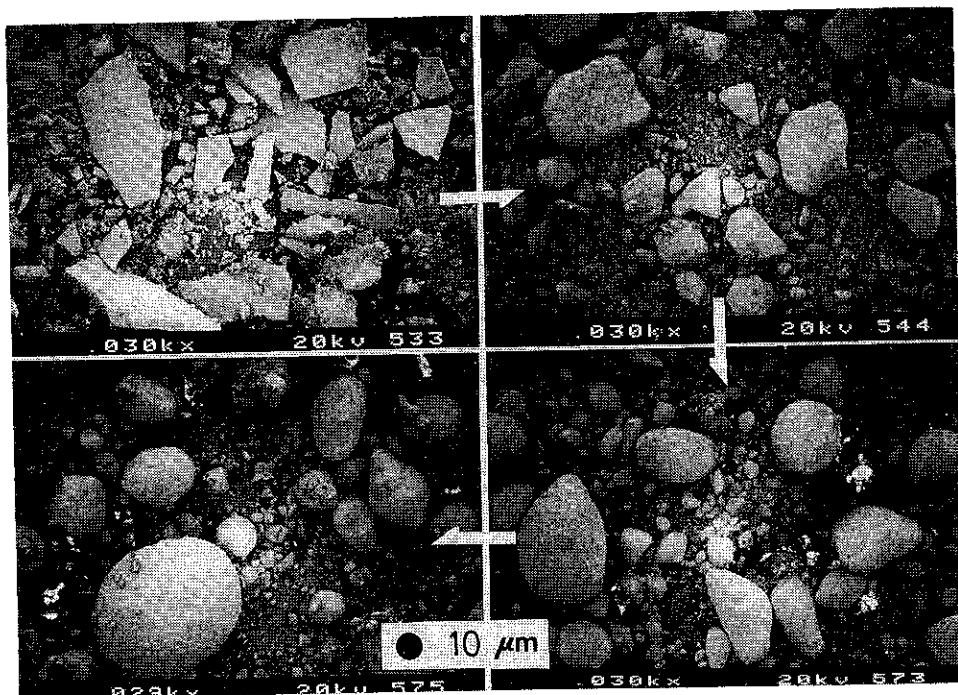


Photo 7 鉄粉の球形化

について5時間まで測定した結果を Fig. 4 に示した。次にこの混合品をメカノフュージョン装置に移して処理した結果を Fig. 5 に示す。

メカノフュージョンでは数分間で白度が急速に低下することが分かる。これは強い凝集力を持った微小なマグネタイトは、1000rpm で回転している高速攪拌型混合機の中でも十分な分散が行なわれないが、メカノフュージョンのメカニズムは 50μm の PMMA が媒体となってマグネタイトを単粒子まで分散し PMMA の表面を覆うためと考えられる。

更に処理時間を延長すると、少し白度が上がるのはマグネタイトの粒子が、PMMA の内部に侵入して、再

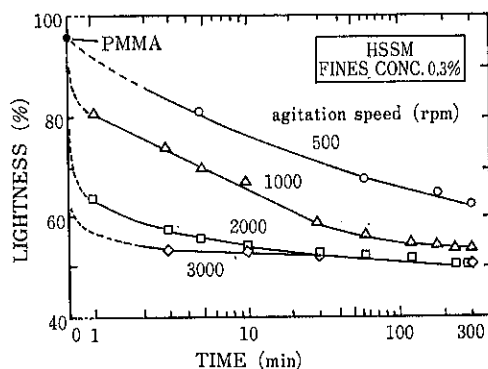


Fig. 4 高速混合機による混合効果 (佐藤)

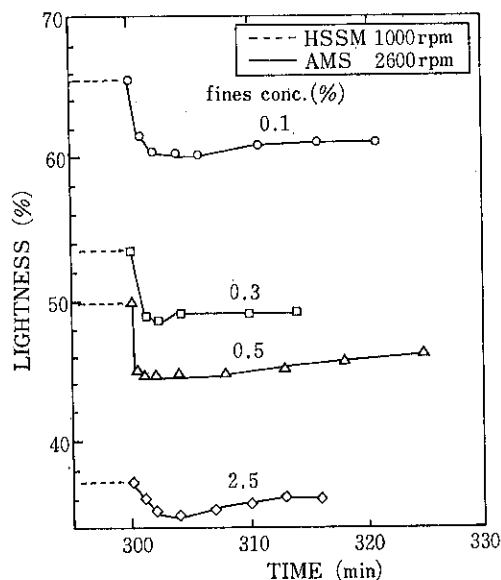


Fig. 5 メカノフュージョンによる分散効果 (佐藤)

度、PMMA の層が表面に出るためではないかと考えられている。

3.2 超電導材料の均質混合

高温酸化物超電導材は複数の超微粉材料を定量配合し、粉碎、混合、仮焼を繰り返し本焼成の工程を経るが、メカノフュージョン法はこの均質混合処理において

際立った効果があり、工程の短縮と同時に高均質化による超電導特性の向上が期待されている。

5. 結 語

メカノフュージョン法は非常にシンプルな構造を持った装置であるが、複合化のメカニズムは複雑で千変万化する材料を扱う時、その材料の物性によっては思いがけない現象が起こることがある。これを解明するには、容器内での粒子の挙動の解析や個々の粒子にかかる応力の大きさなど、基礎的な研究が必要と思われる。何よりも重要なことは粒子表面での発熱の程度を知ること、これについては大学の研究室でもいろいろの手段が試みられている。

本稿では、メカノフュージョンの持つ種々の機能について、最近の研究結果を含めて現象面からまとめた。新素材開発の上で何かのヒントにでもなれば幸いである。

[引用文献]

- 1) 丹野, 横山: 粉体工学会誌, Vol.27, No. 3, 153 (1990)
- 2) 東, 佐藤, 宮南他: 粉体および粉末冶金, Vol. 37, No. 2, 292 (1990)
- 3) 寺下, 梅田, 宮南: 粉体工学会誌, Vol. 27, No. 7, 457 (1990)
- 4) Terashita, K., K. Umeda, K. Miyanami: Bulletin of the Osaka Prefecture, Series A, Vol 38, No. 2, 93 (1989)
- 5) Alonso, M., Sato, K. Miyanami: Powder Technology, 59, 46, (1989)

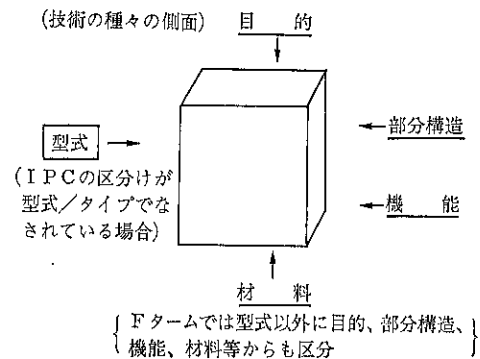
特許一言メモ No.120

——特許情報のFタームについて——

Fターム (File Forming Term) とは、膨大な特許文獻の中から必要なものを効率よく捜し出す目的で開発された機械検索用の技術分類であり、特許庁審査官が技術に関する知識、審査の経験、ノウハウ等を生かし、技術を多くの観点から細かく展開したものです。

現行の国際特許分類 (IPC) では、最近の技術に対して技術の区分けが粗すぎるため、数100~1000件の先行技術調査をしなければなりません。Fタームでは、IPCを更に細かく区分けしたもので、技術の種々の側面 (目的、用途、構造、機能、制御手段、……等) からサーチすることができ、関連先行技術を50件程度に絞り込むことを目指したもので、近く公開される。

(特許情報 NEWS No. 54 平 2. 3 より)



超電導材料製造における粉体工学

淡野 正信*
Masanobu Awano

1. はじめに

1.1 超電導体研究の進展

1986年暮れから始まった酸化物高温超電導体の発見がもたらしたフィーバーも一段落し、現在では超電導体の実用化に向けての着実な研究が進展している。超電導体

の種類もこの間に飛躍的に増大し（主なものをTable 1に示す）、中でもイットリウム系・ビスマス系・タリウム系の実用化に大きな期待が寄せられている。しかし、酸化物高温超電導体の実用化のためには、超電導特性の向上と超電導体の作製技術の両面における進展が必要とされる。

Table 1 【現在までに発見された酸化物高温超電導体の主なものと特徴】

La-(Ba, Sr)-Cu-O	40Kクラス	Ba-K-Bi-O	3次元構造
Y-Ba-Cu-O	90K	Nd-Ce-Cu-O	電子キャリア
Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O	110K	その他	
Tl-Ba-Ca-Cu-O	125K	Pb系, Y系124相など	

超電導特性の向上については、Fig. 1に示すように超電導となる臨界温度 (T_c) が以前の金属間化合物における23Kから、現在では最高で125Kへと上昇し、臨界磁場 (H_c) も100Tを超えるとされており、30Tの高磁場下で21万A/cm² (4.2K) と高い臨界電流密度 (J_c) を示す試料（テープ状線材）も得られている。

一方、超電導体の作製技術については、その目的とするものによって、単結晶・多結晶体という結晶組織の違いや、薄膜・線材・ファイバーやウィスカー・バルク体といった形状の違いがあるため (Fig. 2), 様々な方法が検討されている。ジョセフソン素子等の超電導デバイスへの応用を目的とした薄膜化の研究は最も精力的に進められ、スパッタリング法・MOCVD法・MBE法等の進展により、エピタキシャル膜はもとより、成膜時の原子層制御がある程度可能な段階にまで至っており、特性的にも臨界電流密度 (J_c) で数100万A/cm² (77K) が得られるなど、僅か3年半ほどの間に大きな進展を見せている。超電導送電線や超電導コイル作製のための超

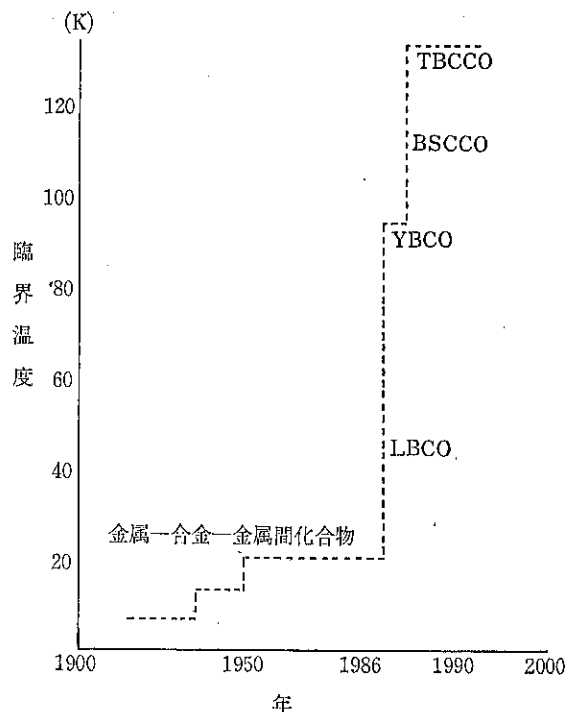


Fig. 1 超電導体の臨界温度 (T_c) の向上の歴史

* 工業技術院名古屋工業技術試験所
セラミックス基礎部材料合成課
(〒462 名古屋市北区平手町1-1)
Tel. (052) 911-2111

Fig. 2 超電導体の利用目的と利用形態

超電導現象の利用		
超電導電流		完全反磁性
【利用目的】		【要求される材料形態】
○電力用途	電力貯蔵 発電機 送電ケーブル 等	バルク（線材を含む） 線材 バルク（線材を含む）
○動力用途	磁気浮上 超電導推進 等	“
○デバイス	ジョセフソン素子 SQUID 超電導配線 等	単結晶体, 単・多結晶薄膜 “ 厚膜
○その他	磁気シールド キャビティ 限流器 等	バルク, 厚膜 “ “

電導体線材化技術も、銀シース材と圧延プロセスを導入することで酸素欠損の制御や高配向化、結晶粒間結合の強化が可能となり、低温での高磁界下における J_c 特性の劣化が金属系に比べて小さいという点が有望視されている。

1.2 バルク超電導体の実用化における問題点

さて、バルク体については、複雑形状の用途や大電流用途への必要性などから、セラミックスプロセスの適用による多結晶焼結体の合成法が検討されてきた。しかし、酸化物高温超電導体にはコヒーレント長が短いという欠点が存在し、多結晶体における結晶粒界が超電導電流経路の障害となってしまう。このため通常のセラミックスで組織内の欠陥として問題とされる空孔・不純物相・粒界析出相（ガラス相等）などのみならず、結晶方位のそろっていない結晶粒界は、たとえきれいな粒界であっても超電導輸送電流特性の阻害要因となっている¹⁾ (Fig. 3)。従って多結晶バルク（焼結体）での超電導特性は、 J_c =数～数100 A/cm² (77K) と極めて低いものであり、結晶粒子間の結合がいわゆる弱結合となっているため、磁場の印加に対して超電導特性の劣化が激しい。これらのことより実用化には大きな困難を伴うことが早くから指摘されていた²⁾。

これに対して、最近では溶融法を用いた巧妙な組織制御を行うことで J_c =10万 A/cm² を示す試料が得られるようになり³⁾、磁場下での超電導特性もピンニング技術の向上⁴⁾等により進展が見られている。しかし、溶融法

では組成の均質性や酸素欠損の問題、また複雑形状の場合の結晶化方向制御の問題等を抱えており、セラミックスプロセスすなわち焼結法と加工技術による超電導体の実用化への期待は依然大きいものがある。例えばジルコニアやアルミナ・ジルコニア複合体、最近ではナノコンポジット材料の変形加工への有効性が評価されている、超塑性加工 (Fig. 4) はその一つの解決策である

【超電導多結晶組織の特性低下要因】

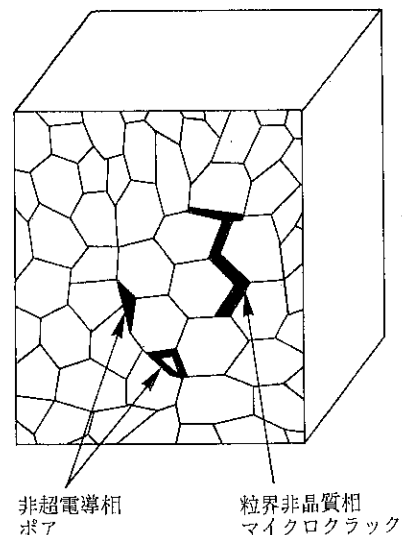


Fig. 3 多結晶超電導バルク体における組織上の問題点
(a) 超電導特性低下の要因となるセラミックス組織中の欠陥

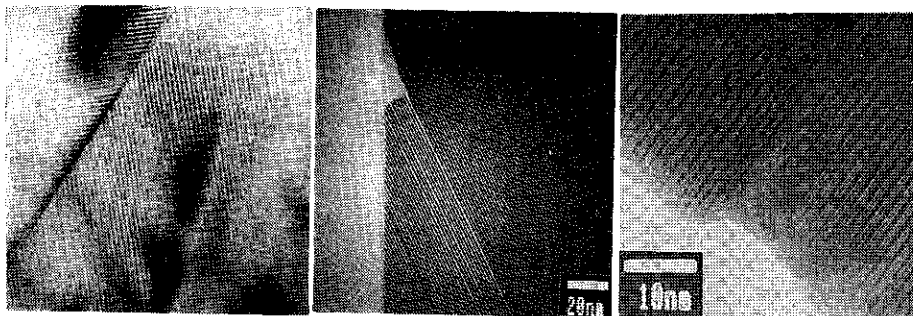
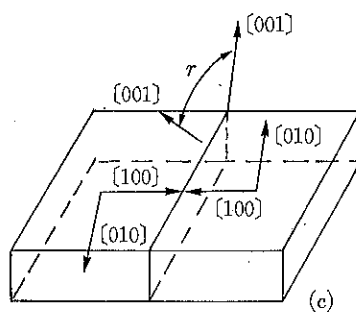
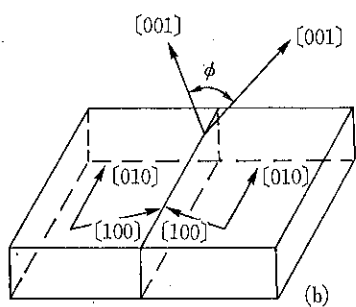
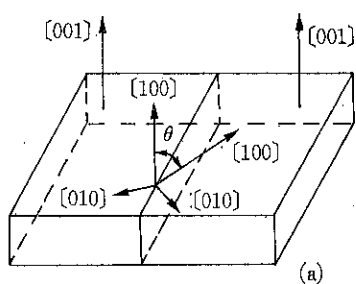


Fig. 3 (b) 超電導体の粒界構造の例



Schematic diagram showing the important crystallography of the three grain boundaries geometries studied: (a) [001] tilt boundary; (b) [100] tilt boundary; and (c) [100] twist boundary.

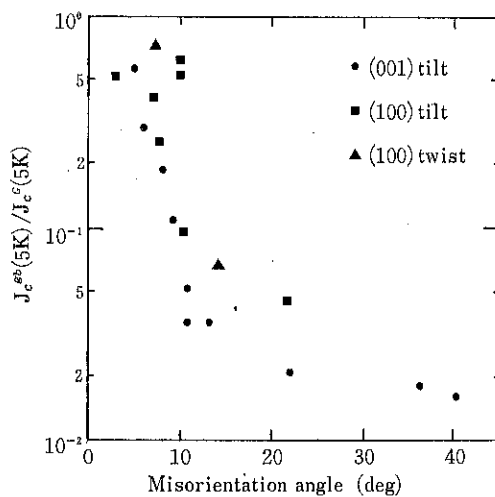
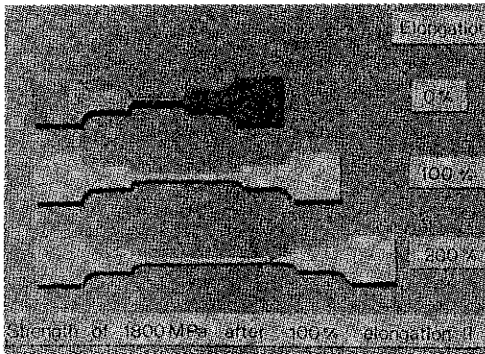


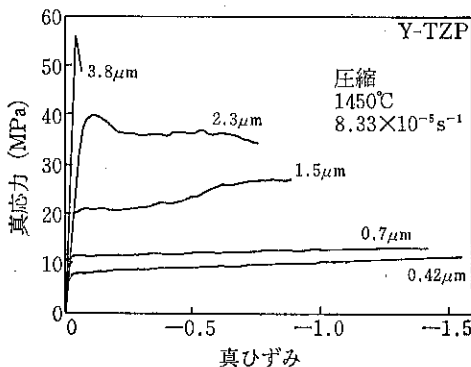
Fig. 3 (c) 超電導体の粒界のジオメトリーと Jc 特性の関係【文献1より】

と言える⁵⁾。その実現のためには、後述するように微細結晶粒よりなる緻密焼結体の作製が大前提となる。超塑性加工に限らず粉体を焼結して任意形状を付与する方法は、金属やガラスのような溶融・鋳造などの加工方法が不適切な場合には、有効かつ容易なプロセスであると思われる。

そうした焼結体を作製する場合、セラミックスプロセスでは通常、原料粉体合成→成形→焼結→加工という流れをたどることになるが、始めに位置する原料粉体がそれ以降のプロセスの成否を左右することが多いため、いかに均質な微粒子を合成し、ハンドリングするかに注意が払われる。例えば、セラミックスとして最もポピュラーであるアルミナ（酸化アルミニウム）セラミックスの透光体化（ナトリウムランプ等に実用化されている）は、均質微粒子粉体の雰囲気焼結技術による焼結体特性向上の例であるし、サブミクロンオーダーの高純度原料（4Nクラス）を用いて、焼結温度が1300℃と従来に比べて数100℃の低温焼結化が達成された例もある。



TZP/Al₂O₃ 複合体の超塑性



Y-TZP の応力-ひずみ曲線に及ぼす粒径の影響

Fig. 4 セラミックスの超塑性変形特性【文献5より】

これらのプロセスとの関わりから、材料工学においても粉体工学の役割が重要なものとなってくる。これは超電導材料の製造プロセスにおいても同様である。

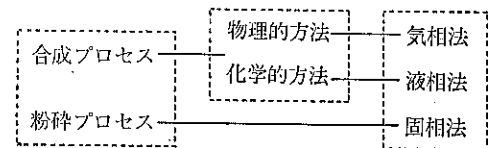
さて、粉体工学が微粒子工学として材料製造プロセスに関わる場合、原子オーダーから化学的及び物理的プロセスによって微粒子を building-up する方向と粗大粒子を breaking-down して微細化する方向の2つのアプローチがあると考えられる。以下ではこの2つのアプローチについて、それぞれ物理・化学的合成プロセスと粉砕プロセスとして、超電導材料製造における粉体工学の現状と問題点を述べることにする。

2. 酸化物超電導体の合成プロセスと粉体工学

粉体合成プロセスとして様々な方法が開発されているが、その中で超電導材料合成に既に用いられているものを Fig. 5 に示す。これらのプロセスは、大別して物理的方法と化学的方法とに分類することが妥当と思われる。

2.1 物理的合成プロセスの概要

物理的方法とは、物質を原子・分子またはクラスターとして、これを気相中から析出させるプロセスであると言える。物質を解離する方法としては、原料を蒸発させる、ターゲットからマグネトロンスパッタリングやレーザーアブレーション等の方法で放出させる、有機金属ガスや分子ビームを用いる等の方法が用いられている^{6),7)}。物



物理的方法	蒸発法	
	RF スパッタリング法	
	レーザーアブレーション法	
	MBE 法	
化学的方法	MOCVD, ハライド CVD 法	
	熱プラズマ CVD 法	等
	液相反応法	共沈法
	液相固化法	金属アルコキシド法
		金属有機酸法
		等
		噴霧乾燥法
		噴霧（ミスト）熱分解法
		蒸発固化法
		凍結乾燥法
		エマルジョン法
		等

Fig. 5 酸化物超電導体合成プロセスの種類

理的方法が目的としているのは殆どが薄膜合成であり（一部の方法は線材化にも利用可能とみられている）、高い超電導特性を有する薄膜が得られるようになっている。粉体すなわち超微粒子合成に関する報告例は少ないが、熱プラズマを用いた CVD 法による、イットリウム系での超微粒子厚膜の合成例がある⁹⁾。

2.2 化学反応を用いた合成プロセス

粉体工学と深く関わってくるのは、化学的方法による微粒子合成とその合成粉体の処理過程である。合成粉体処理過程については、次章の超微粉砕処理による影響のところに含めて述べることにし、ここでは化学的な微粒子合成プロセスについて述べる。

超電導材料製造プロセスのなかで、微粒子合成及び粉体のハンドリングが重要性を持つのは、前述のようにバルク体として超電導材料の実用化を図る場合である。この場合、 J_c に代表されるような超電導特性の向上及びセラミックスに特徴的な難加工性の改善を図ることが必要不可欠となる。そのためには均質で緻密な（超電導特性を阻害する要因、例えば不純物相やポアを含まず、き

れいな粒界を形成する）多結晶バルク体が必要となる。セラミックス製造プロセスによってこれを得ようとする場合は、出発原料粉体の微細化による焼結性の向上や、原料粉体の均質化による反応性の向上と焼結組織の均質化が必要とされる。従ってここで用いられる合成プロセスはこの点を満足するものでなければならない。

化学的方法として Fig. 5 に示したものの中でさらに、液相中での合成反応を積極的に利用する方法（ここでは仮に液相反応法と呼ぶことにする）と、溶液から出発し、その特性を生かしつつ微粒子として固体化する方法（液相固化法と呼ぶことにする）に分けることが可能である。ここでは液相反応法について概略を述べ、液相固化法の中では噴霧乾燥法と噴霧（ミスト）熱分解法について次節で詳しく述べる。

液相反応法は、溶液中にイオンとして存在する構成元素を、化学反応により化合物微粒子として沈殿させたり、ゲル化反応を起こさせて微粒子化するものであり（Fig. 6）、共沈法、金属アルコキシド法、金属有機酸法などが検討されている。いずれも超電導体を直接合成するのではなく、前駆体の微粒子を合成して、熱処理により超電導体とするものである。

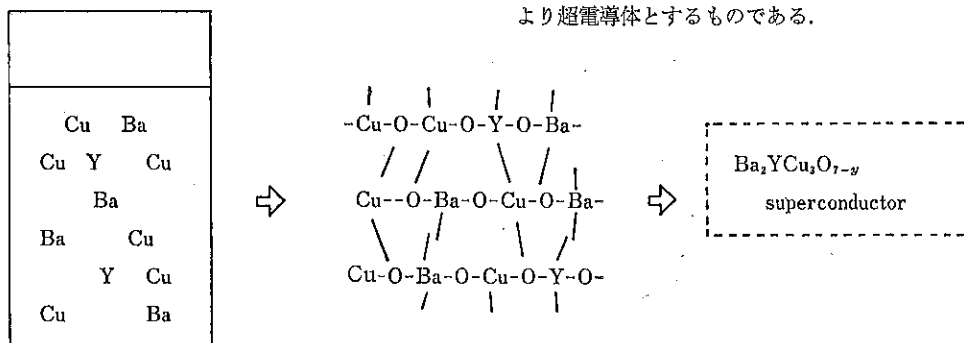


Fig. 6 液相反応法のモデル（金属アルコキシド法）

共沈法（Fig. 7）は水酸化物やシュウ酸塩として沈殿させる例が多く⁹⁾、比較的簡単な方法であるが、超電導体のように構成成分元素が多い場合（Y-Ba-Cu-O, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 等）には、すべての元素を同時（同条件下）に沈殿させることが、複化合物生成等の特殊な場合を除いては困難であるため、均質性に問題を残し、また同じ理由で pH 調整条件等に起因する組成ずれを起こしやすい。

金属アルコキシド法¹⁰⁾（Fig. 8）は出発原料となる金属アルコキシドが高価であり、また加水分解を起こし易いのでプロセス制御に注意が必要ではあるが、理想的には金属-酸素結合よりなるネットワークのみよりなる原子オーダーまで均質なゾル及びゲル体が作製可能であり、これから数10ナノメートルオーダーの超微粒子や膜、

繊維または直接バルク体が合成可能であるため、プロセスの将来性は有望視されている。超電導体合成においては、初期には共沈法と同程度の微粒子しかできなかったものが、最近では、イットリウム系で従来よりかなり低温において超微粒子合成が可能となっている^{11),12)}。

金属有機酸法は、金属アルコキシドが加水分解-重合反応によりゾル-ゲルプロセスを行うのに対して、酢酸、クエン酸等の有機酸によるキレート化を利用して均質性を保ったまま溶液のゾル-ゲル化を行うもの^{13),14)}で、比較的簡単にゲル体は作れるが、微粒子を得ようとする時には粉砕プロセスの助けを借りることとなる。またキレート結合を構成する有機化合物の熱分解による除去に際して問題を残している。

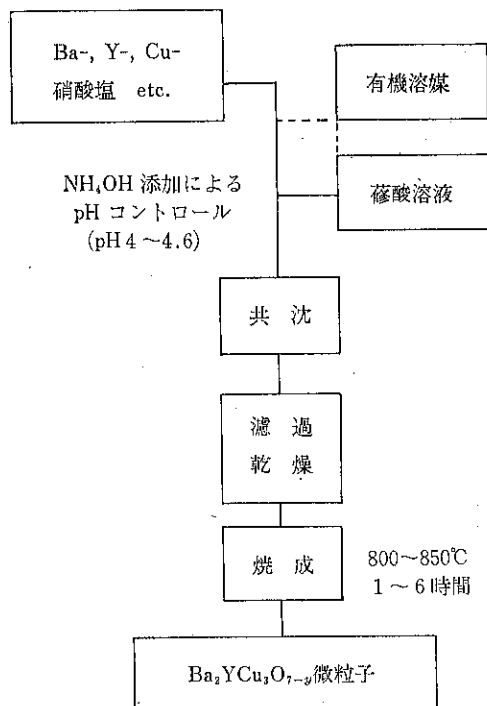


Fig. 7 シュウ塩酸共沈法による超電導体微粒子合成例

2.3 噴霧乾燥法及び噴霧（ミスト）熱分解法

これまで述べた合成法においては、粉体工学的プロセスの関与は合成粒子のハンドリングに限られる。粒子の合成に関して粉体のハンドリングが積極的な役割を担うのは、噴霧乾燥法や噴霧（ミスト）熱分解法などの“液相固化法”である。これらの方法に共通するのは、前節で述べたような多成分系で均質性確保が難しい場合でも、溶液中での構成元素のイオンが均一に分布している状態をフィックスして、生成粒子内での均質性を維持しようとする点にある。すなわち、溶液中のイオンが乾燥過程で偏析（分離）を起こさないよう、溶液をできるだけ微小領域に分割し、その微小部分を迅速に固化することにより均質性を乱さないまま微粒子化して、それと同時に、または引き続いての熱処理により、熱分解—結晶化を完了して超電導体微粒子とするものである。

噴霧乾燥法¹⁵⁾は、超電導体の理論組成比に各元素量を調整した硝酸塩溶液や酢酸塩溶液などの出発溶液を、200℃程度の高湿空气中に2流体ノズル等を用いて噴霧して、10数μm程度の粒子径の液滴としたものを0.数秒の短時間の内に乾燥させ、数μmの前駆体微粒子として回収し、これを熱処理して超電導体微粒子とするものである（Fig. 9）。イットリウム系では出発溶液の状態で反応性や粒子径が大きく変化するという結果が得られており、固相反応法等に比べて約200℃以上低温側の

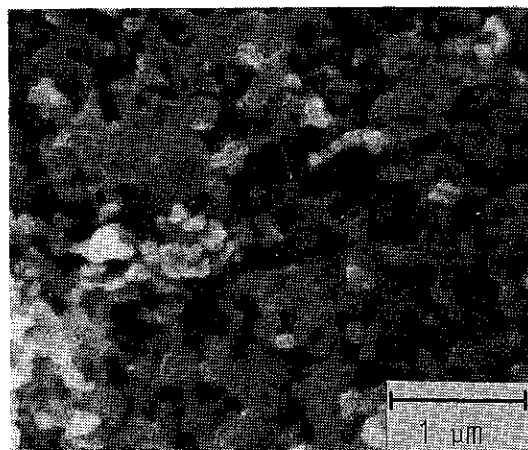
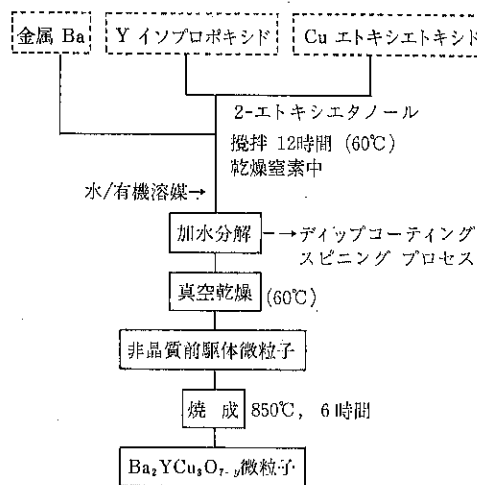


Fig. 8 金属アルコキシド法による超電導体微粒子合成例

680℃程度で超電導相の単一相合成が可能であり、粒子径も0.05~0.3μm程度とサブミクロンオーダーである（Fig. 10）。これらの粉体特性は噴霧乾燥粉体の均質性によるものと考えられている。ピスマス系でも、Tc110 K程度の高い超電導臨界温度を示すいわゆる“高Tc相”の合成に関して例を挙げると、従来は固相反応法で数100時間の反応時間を必要としていたものが、噴霧乾燥法によって合成された前駆体粉体を用いて数10分という極めて短時間で高Tc相をほぼ単相で合成することが可能になった（Fig. 11）。これも均質化の効果が顕著に示された例と考えられる。

液滴の生成とこれの固化による粒子合成技術は、粉体工学的要素を数多く含んでいる。例えば溶液の液滴化（アトマイズ）はスプレーイング、超音波ノズル、回転ディスクによる霧化、超音波ネブライザー等の様式により微粒子化の状態が異なり、乾燥法も噴霧乾燥、流動層反応等の形式が、また生成粉体の回収法もサイクロン、

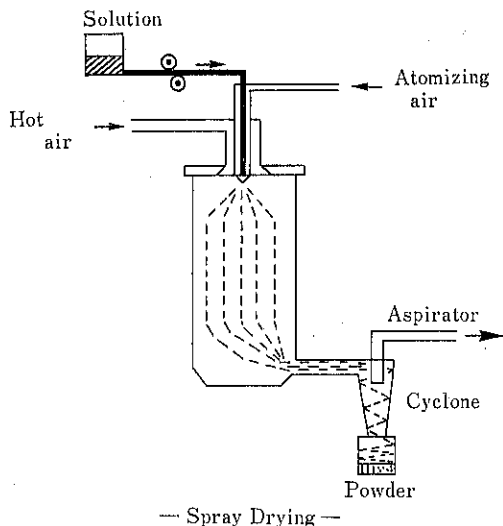


Fig. 9 噴霧乾燥法の模式図

フィルタリング、静電捕集等の方法があり、これらの選択やスケールアップなどの工学的要素の向上により、化学的な均質性の利点を生かした粉体生産の向上が期待できる。噴霧乾燥法のプロセスの中で、乾燥プロセスを熱分解反応プロセスとしたものが、次に説明する噴霧（ミスト）熱分解法である。

噴霧（ミスト）熱分解法^{16),17),18)}とは、出発溶液（構成元素の硝酸塩溶液等）をスプレーないしはネブライザー（霧化器）で数～数 10 μ m の液滴として空中に浮遊させ、これをキャリアガスまたは噴霧圧力により反応ゾーンを通過させる間に、乾燥—熱分解—結晶化プロセスを数秒～数10秒程度の短時間で終了させ、生成したエアロゾル状態の超電導体微粒子を、フィルタリングや静電捕集によって回収するものである（Fig. 12）、噴霧乾燥法が液滴の乾燥による前駆体微粒子の合成プロセスであるのと比べて、噴霧（ミスト）熱分解法は液滴が反応ゾーンを通過する数秒程度（イットリウム系の場合）の滞留

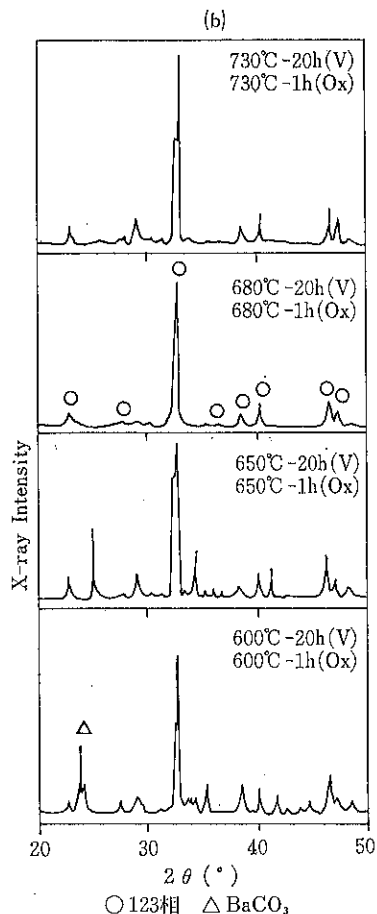
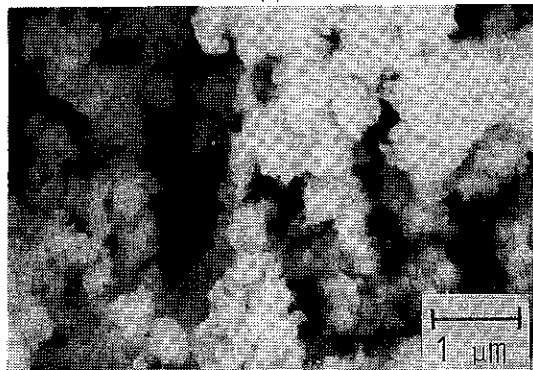


Fig. 10 噴霧乾燥法により得られた前駆体の合成条件(a)と、生成したイットリウム系超電導体微粒子の SEM 像(b)

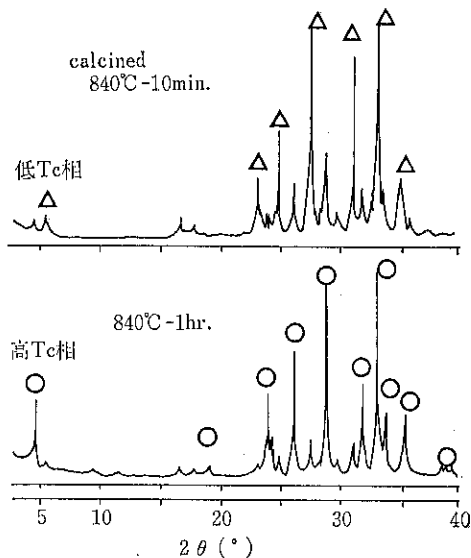


Fig. 11 ビスマス系超電導体の噴霧乾燥前駆体からの急速合成

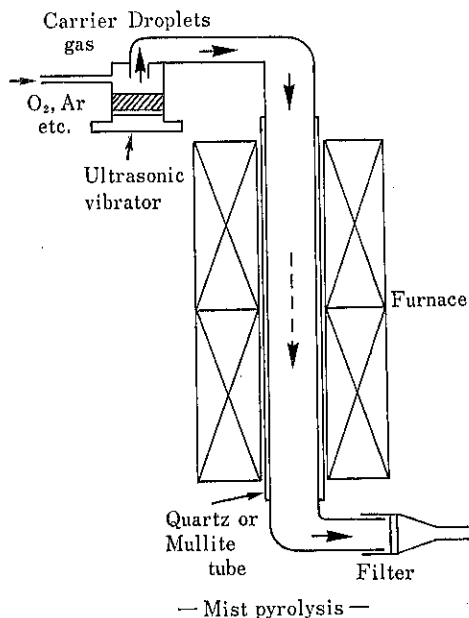


Fig. 12 噴霧（ミスト）熱分解の模式図

時間の内に、乾燥—熱分解—結晶化を全て完了させて、超電導体微粒子を直接合成する点が異なっている。

反応過程においては、エアロゾルの生成と反応機構に対するハンドリングの影響が顕著である。そのいくつかについて説明すると、①ネブライザーによる液滴（ミスト）生成と反応生成物の超電導体微粒子について、その粒子径はネブライザの振動周波数や溶液濃度により例えば次のように定まる $\langle D \rangle = D_m \times (\rho(m/s) \times C)^{1/3}$,

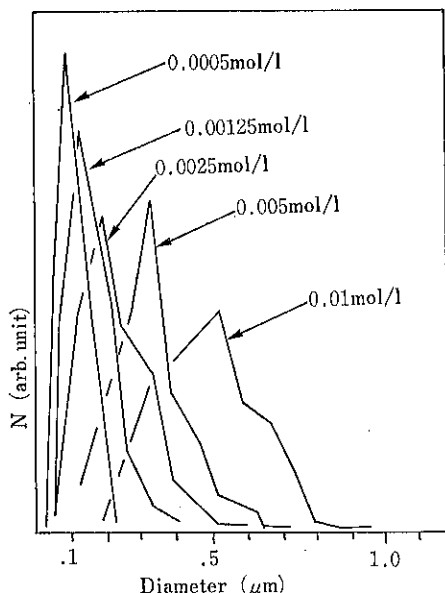


Fig. 13 (a) 噴霧（ミスト）熱分解法により得られる微粒子の粒子径と溶液濃度の関係

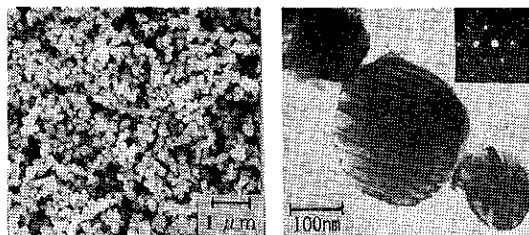


Fig. 13(b) 生成したイットリウム系超電導体微粒子のSEM像及び個々の粒子のTEM像（ツイン構造を示す）

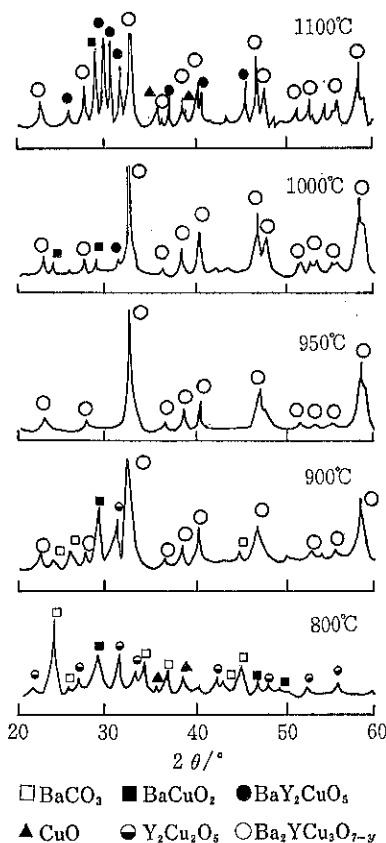


Fig. 14 噴霧（ミスト）熱分解法によるイットリウム超電導体微粒子の合成条件

D_m : ミスト粒子径, $\rho(m/s)$: 密度比, C : 溶液濃度
②生成ミストは重力沉降等の方法により分級され、最終生成物の超電導体微粒子は粒度分布幅の狭い単分散性の良いものとなる (Fig. 13) ③超電導体の種類により反応条件は当然異なり、イットリウム系で950°C~1000°Cで数秒 (Fig. 14)、ピスマス系では700°Cで10~30秒程度でそれぞれ超電導体の単一相となる。また、反応ゾーンの温度を例えば乾燥—熱分解—結晶化の各段階に相当するように独立制御することも可能である ④生成した超電導体の微粒子の回収方法としては、フィルタリン

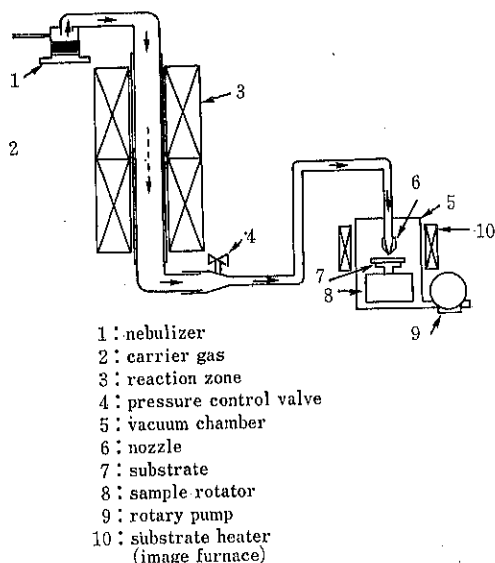


Fig. 15(a) ミスト熱分解—衝突堆積法の模式図



Fig. 15(b) この方法で室温の基板上に作製された超電導体の厚膜(a)とその断面(b)

グ、静電捕集等があり、また、直接多結晶体のバルク化する方法も考案されている (Fig. 15)¹⁹⁾。また、生成粒子はエアロゾル状態で既に超電導特性を示す粒子であることから、電磁気特性利用して成膜することも可能と思われる。

噴霧（ミスト）熱分解法は、シリカ、ジルコニア等のセラミックス合成への適用例が報告されているが、多成分系においても均質化及び超微粒子化が可能であり、単分散性が良い点で金属アルコキシド法などの化学反応プロセスに対して優れており、プロセスのスケールアップにより量産化も可能であることから、超電導体や機能性材料合成への利用が期待されている。

3. 超電導体への超微粉碎プロセスによる影響

これまで述べたビルドアップのアプローチに対して、粒子のブレイクダウンすなわち微粉碎プロセスによる超電導体粉体製造の現状について、次に述べることにする。粉碎が及ぼす影響を考えると、まず、出発物質や前

駆体からセラミックスを合成する際のメカノケミカルな効果や、メカニカルアロイングに見られるような均質化の効果、すなわち合成段階での影響が挙げられる。

一方、既に合成された結晶質のセラミックスを微粉碎する場合、粉体の微細化と並行して結晶粒子への機械的エネルギーの付与による結晶歪の蓄積が起こり、その結果として結晶性が低下する場合が多い。またこれをそのまま成形して焼結させると、焼結初期過程で歪エネルギーの解放による表面拡散の促進が起こり、最終焼結密度の低下をもたらすことになる。

超電導体と微粉碎プロセスについてもこの2つの点について考えてみたい。

3.1 粉碎プロセスが超電導体の合成過程に及ぼす影響

超電導体を合成する場合の最も簡便な方法は、酸化物、炭酸塩などの原料粉体を混合粉碎して仮焼—成形—焼結する、いわゆる固相反応法と呼ばれるものである。この方法における反応性と製造される超電導体の特性は、原料粉砕混合段階における均質度に依存し、よりミクロオーダーまで均質化できるかどうかにかかっている。

イットリウム系ではメカノフュージョンと呼ばれる方法を用いて原料粉体の均質化を行い、超電導特性が向上した例²⁰⁾や、ボールミリングにおける粉砕メディアの差を評価した例²¹⁾などがある。メカニカルアロイング法では金属原料のメカニカルアロイングによる超電導体合成が報告されている²²⁾が、酸化物前駆体を用いた場合は生成物の特性が劣るという結果も出されている。

化学合成プロセスにおいても、中間化合物段階での均質化による反応の促進や、キレート化した中間体の化学結合を切断して分解しやすくする等のメカノケミカル効果が期待されるが、今のところ報告例は見られない。

3.2 酸化物超電導体の結晶構造と超電導特性に及ぼす微粉碎の影響

酸化物超電導体は、結晶構造の骨格としてペロブスカイト型構造をとるといふ共通点を有している。また、超電導電流を担うと考えられている Cu-O 面が2次元性をもって配列している (Fig. 16)。構成元素が多いと同時に複雑な結晶構造であり、機械的な応力に対して結晶構造が歪みやすいことが容易に想像できる。

イットリウム系の超電導体粒子を微粉碎したときの結晶構造に与える影響をみると、大気中では微粉碎により表面構造が不安定化し、OH 基が吸着して Ba(OH)₂ を生成してそれが BaCO₃ となりやすい。それを防ぐには

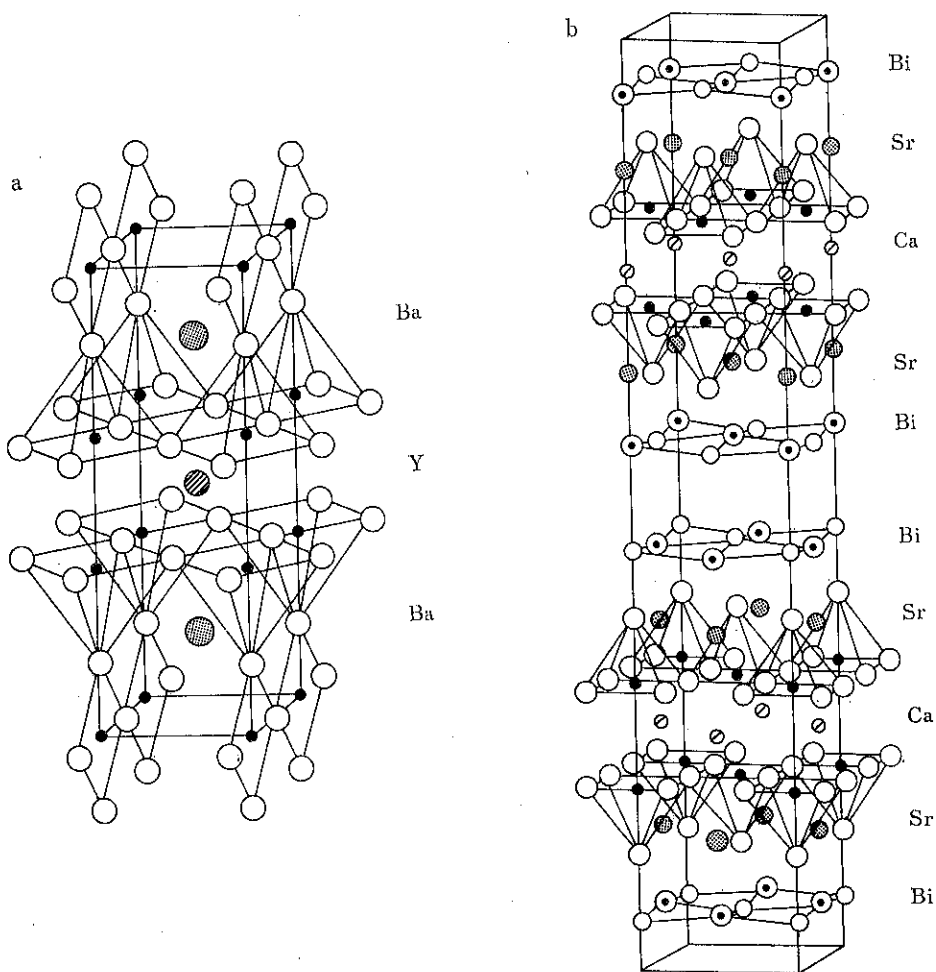


Fig. 16 イットリウム系(a)及びビスマス系(b)超電導体の結晶構造

粉碎時に乾燥窒素などをフローさせ、湿式粉碎の場合には溶媒中から水分を除去するなどの注意が必要である。微粉碎による結晶構造中の酸素状態の変化なども認められている²³⁾。

ビスマス系超電導体は、イットリウム系に比べて水に対して化学的に安定で、酸素供給の条件も比較的ゆるやかであるが、結晶構造がさらに複雑で、しかも類似の結晶構造を有する高 T_c 相 ($T_c=110K$)、低 T_c 相 (同, $80K$)、半導体相が存在し、熱力学的な安定領域が相互に接近している。そのため、微粉碎過程での活性化により結晶構造変化が起こりやすい。実用的には液体窒素温度 ($77K$) からのマージンが大きい高 T_c 相が望まれるが、高 T_c 相の合成条件はかなり厳しく、この系の部分熔融温度直下の狭い領域を外れると合成反応が著しく困難となる (Fig. 17)。

高 T_c 相合成については、前述したように化学反応プ

ロセスにより易合成化が可能になったが、微粉碎に対する結晶構造の安定性についてはかなり問題があることが分かってきた²⁴⁾。アトリションミルによりサブミクロンオーダーに超微粉碎した場合、粒子の結晶性が低下し、

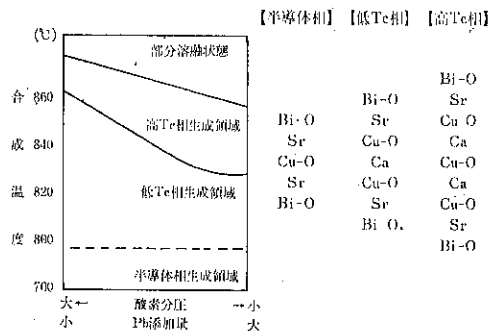


Fig. 17 ビスマス系超電導体の類似構造と、想定されている合成 (安定) 条件

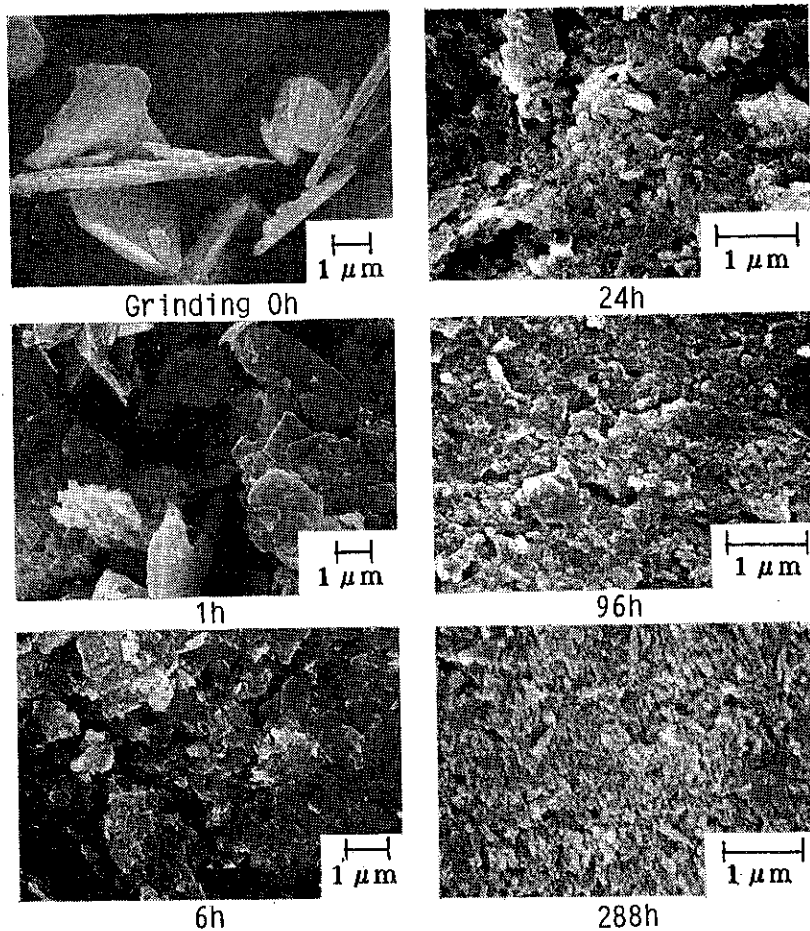


Fig. 18 ビスマス系超電導体のアトリションミルによる超微粉碎 (a) 粉碎時間による粒子形状の変化

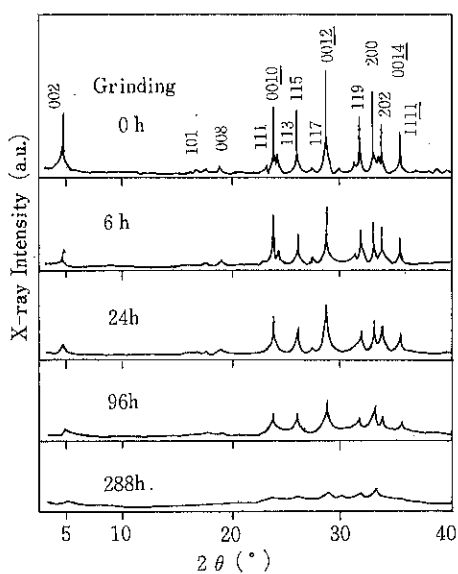


Fig. 18(b) X線回折パターンの変化



Fig. 18(c) 粉碎途中の粒子の TEM 像

最後にはアモルファス状態に近くなり (Fig. 18), 超電導特性は消失する (Fig. 19). 粒子は結晶構造が乱れているものの高 T_c 相の組成は維持しており, 化学的分解反応は起こっていない. ところがアニールにより結晶性を回復しようとする, ある程度以上に結晶歪を蓄積している場合は, 再結晶化過程で低 T_c 相に相転移してしまうことが明らかになった (Fig. 20). この挙動は高

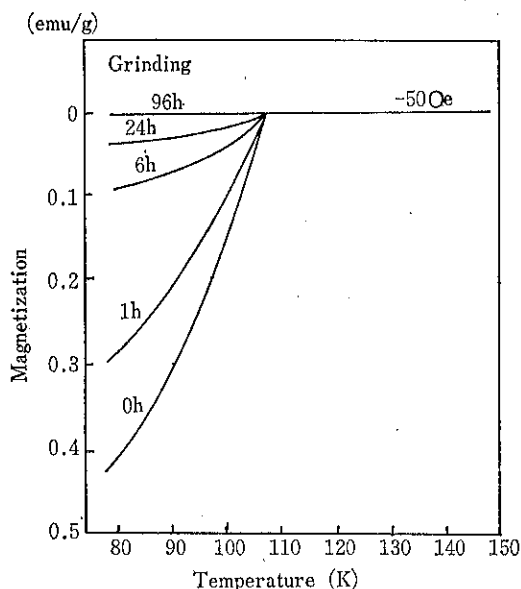


Fig. 19 超電導粒子の温度—磁化特性と粉砕時間の関係

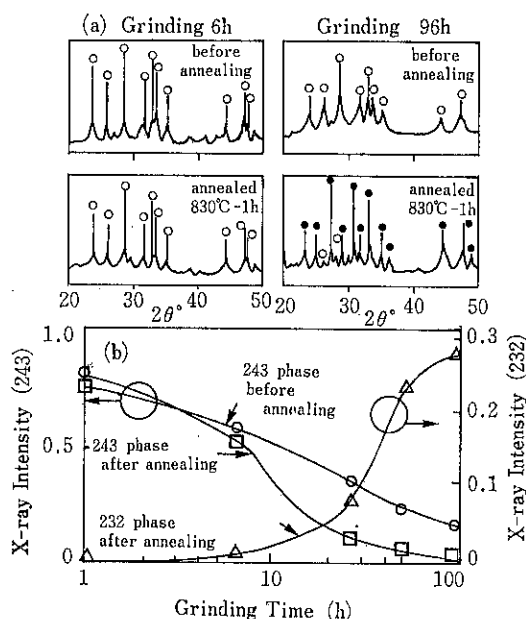


Fig. 20 粉砕粒子のアニール時における再結晶化の挙動

T_c 相の熱力学的安定領域が, 歪エネルギー蓄積条件下では消滅することを意味している. 従って, この場合に粉体工学プロセスに要求されることとしては, 結晶歪を蓄積しないように粉砕すること, 及び結晶歪の緩やかな解放と結晶性の回復条件を探ること等が挙げられる.

材料製造を目的とした粉砕プロセスということを考えると, 材料の特性を損なわない最適化された粉砕プロセス (もちろん材料の種類などの条件により変わるものである) への要求度が今後高まることが予想され, このビスマス系超電導体の場合はその一例である.

最近では, 結晶歪や格子欠陥を逆に積極的に導入することによる磁束ピンニング特性の向上の可能性も指摘されている²⁵⁾ため, 粉砕による材料改質への貢献も期待される.

4. まとめ

以上, 超電導体材料製造プロセスにおける粉体工学的要素について, 合成プロセスと粉砕プロセスの両面から概観した. バルク超電導材料の実用化は冒頭に述べたような問題点を解決して初めて可能となるもので, 超電導フィーバーの去ったこれからの地道な研究努力に依存している. 現在, 既に実用化されている金属系超電導材料の場合も, 例えばニオブ8スズのような金属間化合物では, プロセス法とその改良²⁶⁾というプロセスの開発があって初めて実用化が可能になった. 最近研究に力が入られている, 焼結特性や超電導特性の向上のための複合化技術^{27), 28)} (Fig. 21) においても, 粉体合成やハンドリング技術の寄与が期待される.

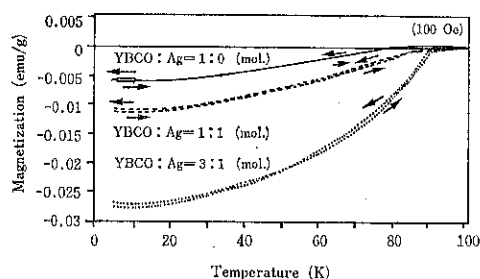


Fig. 21 噴霧熱分解法による Ag 複合イットリウム系超電導体微粒子の温度—磁化特性
【文献28より】

薄膜, 線材に比べて実用化への歩みが遅れている多結晶バルク超電導体においても, 多結晶体の超電導特性と加工性向上のために, ここであげたような合成・粉砕プロセスの向上を経てさらに焼結技術の向上, 特性評価と微構造制御技術の確立という道を通じて, 実用化の達成が期待される. (133頁へつづく)

電子写真用トナーにおける粉体工学

轡 田 昇*
Noboru Kutuwada

まえがき

1938年C・F・カールソによって発明された電子写真技術は初期には複写機を目標にバッテリーメモリアル研究所、RCA、Xerox 社で、開発研究および商品化された。然し、我が国でも、事務機、写真・電気メーカ等で開発商品化が行われ、現在では、全世界の80%は我が国で開発した複写機が出廻っている。また、アナログ複写機に応用されてきたが、デジタル技術の進歩によって、レーザービームプリンター（L・B・P）やプロッター、インテリジェント複写機、およびファックス等の情報記録機器に応用されている。さらに近年はカラー複写記録の本命としてデジタルカラープリンター・コピーとしても急速な発展が望まれている。このような背景のもとに高機能・多機能の顕像化材料である現像剤について、1988年の国内公開特許件数約830件、出願人数約70社である。粉体トナーの年間生産量は約6万 ton と大規模なものとなっている。以上の技術開発および市場で、大変に活発であるが、電子写真プロセスの主体である各ユニットの作用現象の機構については不明な所が多い。特に粉体トナーの帯電機構については、複合材料で、粒子径 10 μm 程度の微粒子が保有する静電気であるため、測定法や取り扱いが難しい。一方、ハードコピーは高画質、カラー化、高信頼等のコンセプトを打ち出して研究が進められており、電子写真技術の主要消耗品材料である現像剤の役割は大きく、広く技術展開が期待される。次に、トナーは画像性能上から必要条件が出され、特に耐久性、対環境性や再現性などが主に要求される。それらの諸性能は電氣的、熱的、物理的、化学的などの諸性質に関係し、それらのなかで最も重要で基本的な要因であるトナーの帯電性と設計面から述べたい。

1. トナーの帯電性

一般に粉体の細分化を行うと粉体は球状と仮定して質量は半径の3乗に比例し、表面積はその2乗に比例するので、同一の表面積電荷密度を持つ場合には、小なる粒子ほどクローン力が重力などのそれ以外の力に対抗できるようにになる。従って、粒子の運動は帯電による影響を受けやすくなる。また粒子は細分化されるほど、単位体積あたりの表面積が増加するので、これに見合って帯電量も増加する。

1.1 電荷と帯電量^{2),3)}

粉体の摩擦帯電は、接触、摩擦、衝突、ころがり、粉砕などの効果が複合化されたものとみなせる。いま、帯電率（単位ころがり距離あたりの帯電量）が未帯電領域の面積に比例し、電荷の漏れが球の総帯電量に比例するものと仮定すると、

$$\frac{dq}{ds} = a \left(1 - \frac{q}{q_s} \right) - Kq$$

の関係が得られる。

ここで、 q は帯電量、 a は定数、 q_s は漏れなしとした場合の飽和帯電量、 s は摩擦距離、 K は漏れ定数である。これから、

$$q = q_m (1 - e^{-as/q_s})$$

が得られる。

ここで、 q_m は最大電荷量である。この式は高分子ペレットによく適用できるといわれている。電子写真のトナーとキャリアのような粉体と大粒子との摩擦帯電による電荷 Q は次式のように表せる。

$$Q = Q_0 \left[1 - \exp \left(\frac{-4\pi\gamma^2\sigma_1 N}{Q_0} \right) \right]$$

ここで、 σ_1 はトナーの最大表面電荷密度、 N はトナー粒子の数、 Q は $N = \infty$ の場合のキャリアの帯電量である。

* 日本工業大学システム工学科
(〒345 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台)
Tel. (0480) 34-4111

1.2 トナーとキャリア混合体の帯電

高分子粉体/金属の接触帯電を基礎とし、接触時間、接触面積を弾性的考案から導き、電荷交換の式を導いた例がある。多数回の衝突による帯電電荷は、一回の衝突によって伝達される電荷量から導かれる。また、電荷は仕事関数には直接比例せず、指数関数的に比例する。

トナーの粒径とその分布が帯電量に強く影響することはよく知られている。トナーの質量 m と電荷量 q の比 q/m は、トナーとキャリアの質量比が一定に保たれるならば、トナーの平均電荷密度が一定に保たれることを意味している。

また、トナー密度が増加すると q/m は双曲線的に減少する。トナーの直径を d とし、 q/d の粒径および濃度との関係を Fig. 1 に示す。すなわち、粒径が小さなトナーは低い q/d の値を示し、 q/d 分布の最大値は平均粒径に大略比例している。このことから、トナーの重量濃度が一定ならば電荷密度も一定になると判断できる。

トナーとキャリアの摩擦帯電によって発生した電荷は、両者の間のクローン力による凝集力を発生させる。この力は近似的に次式で表せる。

$$F_c = K(q^2/d^2)$$

この凝集力が感光体の潜像に接近すると、この電荷による電界 E が加わり、力は、

$$F_{net} = K(q^2/d^2) - qE$$

になる。

従って、これらの対を引き離すのに必要な電界の最小値 E_s は、

$$E_s = F_c/q = Kq/d^2$$

で与えられる。分離したトナーが感光体に付着すると、表面電荷を一部打消し、電界を次式のように時間的变化させる。これは現像速度を規定する。

$$-\frac{dE}{dt} = K' \frac{q}{m} \cdot \frac{dm}{dt}$$

限界帯電量として、次の如くである。物体が帯電する場合に電荷密度には上限が存在すると考えられる。下表にその例を示す。

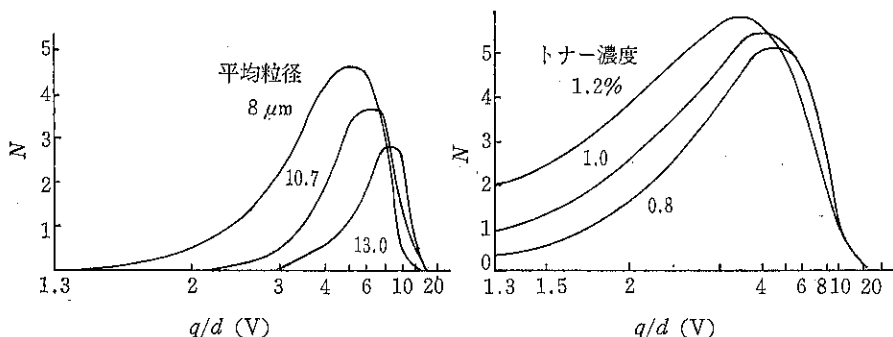
レナード効果による帯電水滴は	$2 \times 10^{-9} \text{C/cm}$
静電霧化液滴	$2 \times 10^{-9} \text{C/cm}$
エレクトレット	$3 \sim 5 \times 10^{-9} \text{C/cm}$
電子写真	$2 \times 10^{-7} \text{C/cm}$
固体(普通)	$2 \times 10^{-9} \text{C/cm}$
(最大)	$2 \times 10^{-7} \text{C/cm}$

これらの数値は2群にわけられる。すなわち、 10^{-9} と 10^{-7} 程度である。一様な平面電荷が作る電界の面に垂直な成分は、 $E = q/\epsilon_0$ で表される。

ここで、 q は表面電荷密度である。この電界が大気の絶縁破壊強度 ($3 \times 10^4 \text{V/cm}$) 以上になると、放電が発生し電荷が放出される。これを電荷密度の上限とすると、上式から最大電荷密度は、 $2.7 \times 10^{-9} \text{C/cm}$ となり表の1群の値に近い。表面電荷が深くトラップされている場合には放電で容易に放出されない。 10^{-7} の程度での密度はこれに対応するとみなせる。

1.3 トナーの粒径、表面形状による帯電性

トナー粒子を球形モデルと想定して、一粒子の帯電量を測定している。トナーの帯電量を表わす尺度として、一般に用いられる比電荷 (q/m) は、粒径に逆比例することとなる。しかし、実際には必ずしもこのようにならない。三橋りによると、次の如くである。5~11 μm の粒径範囲では、 q/m が粒径のほぼ2乗に逆比例する実験結果も得ている。例えば、粒径 10 μm の平滑な球が、互に十分接近 (5~6 $\text{\AA}$) したとすると、それらの2粒子間に働く Van der Waals 力は 10^{-7}N を越え、トナー粒子程度の電荷密度を想定する場合の $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{N}$ 程



(a) トナー数と粒子直径当り帯電量曲線における平均粒子径の影響

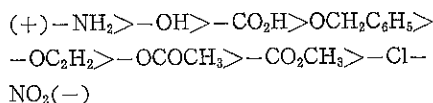
(b) トナー数と粒子直径当り帯電量曲線におけるトナー濃度の影響

Fig. 1 トナーの q/d

度の静電気力に比べ、大きいと推定される。さらに2粒子間には、粒子表面の水分等による液架橋力も存在しており、Van der Waals 力および液架橋力に基づくとされる粒子間力は、トナー粒子の帯電のされ方（帯電量分布・局所帯電）に著しく大きな影響を与えるはずである。ところが、実際のトナーでは、不規則な粒子形状と外添剤の存在を含めて粒子表面の凹凸によって軽減されていると考えられる。つまり、粒子表面の凹凸構造に応じて粒子間付着力が異なり、さらにその影響で、粒子の帯電のされ方が異なってくるわけである。従って、実際のトナーにおいては、単純な球形モデルは成り立たず、一般に粒径が小さくなれば q/m は大きくなることは言えるが、一律に定量的な表現はできない。また、粒径が同程度のトナーであっても、トナー粒子表面の凹凸構造によっても q/m は異なり、平滑な球形に近い程、帯電量も小さくなるようである。筆者ら⁴⁾は Millikan's 法によりトナー粒径の差異による帯電量を測定し、測定器に試料を供給する摩擦帯電方法により、帯電量は変化することを見出した。またトナー粒径が 10 μ m の粒径では、電荷は表面帯電のみならず、電荷は 5 μ m 位内部に浸透⁵⁾することも考慮する必要がある。僅か 10 μ m の粒径のトナー粒子では中心まで電荷が浸透し、パルク電荷も考慮する必要がある。高橋⁶⁾は平行電極内のトナー粒子をレーザー光で観測し、トナー粒径の3乗に帯電量が比例することを報告している。

1.4 化学構造と帯電性

高分子化合物の帯電特性と化学構造の関係については、一般に極性官能基の寄与が大きいことが知られている。土田⁷⁾らは、スチレン系の樹脂に各種置換基を導入し、接触帯電特性への効果を調べた。電子写真用トナーの帯電特性制御の必要性から、化学構造と帯電特性の研究は進んでいる。電子吸引基は負帯電傾向を持ち、電子供与基は正帯電傾向を持つ。主鎖より側鎖中にある基の効果は大きい。極性官能基の帯電特性は以下の如くである。



ベンゼン誘導体の反応基と導入された置換基の関係を表わす経験則であるハメット則の置換基定数（ハメット定数）、酸化還元電位、酸塩基度などの化学定数が帯電特性と関係があるとして、帯電性設計に用いられている。Gibson⁸⁾は、サルチラルデヒドアニルとポリスチレンに、Fig. 2 に示すXの位置で種々の極性基を反応させ、それぞれの反応のハメット定数と帯電量の関係を

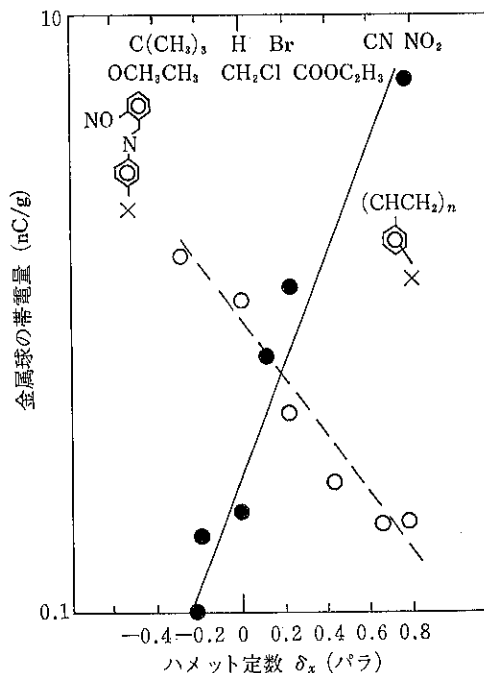


Fig. 2 ハメット定数と帯電量

調べた。電荷は、試料上に金属粒子を滑らせる方法で発生させた。帯電量は、ハメット定数に指数関数的に対応している。このほか、酸化ポリエチレンなどで負帯電傾向を強くすることも知られている。トナーは複数化合物からなる複合組成粉体であり、一般的なトナーは混練り、粉碎、分級、後処理工程によって作られ、成分として10種類以上の成分からなる。

帯電序列

帯電した物体間には吸引力だけでなく反発力も働くことを発見したのは DuFay (1773) で、これは正負電荷発見のはじまりとなった。Wilcke は、物質を最も正帯電しやすいものから負帯電しやすいものまで等級付けして並べられることを提唱し、はじめて摩擦帯電列を作った。そのうちの二つをとり、互いに接触すると上のものは正、下のものは負に帯電するような列である。(Table 1-2)

1.5 物性定数の相互関係と帯電序列

小口¹⁰⁾らは、約30種類の金属酸化物粉末と鉄粉との間の接触帯電量をブローオフ法で測定し、帯電量が、金属イオンの電気陰性度 χ_i が増加するにつれて直線的に負の方向に移ることを見だしている。この結果を Fig. 3 に示した。 χ_i は金属原子（ポーリング）の電気陰性度 χ_0 から

$$\chi_i = (1 + 2z)\chi_0$$

Table 1 帯電序列

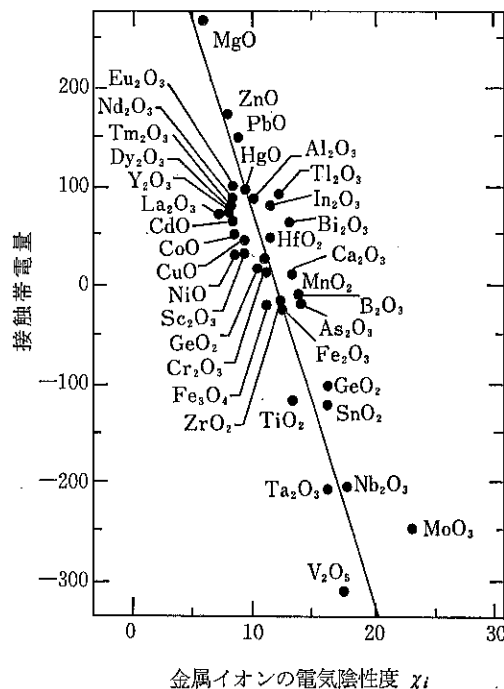
(a)	(b)	(c)	(d)
⊕	⊕	⊕	⊕
みがいたガラス	ガラス		ガラス
羊毛	羊毛	羊毛	羊毛
	絹	絹	絹
木紙 ろ鉛、う 鉛、イオウ 他の金属	濾紙 エポナイト 銅、ニッケル 銀、真ちゅう	アセテート	アセテート パルプおよび 濾紙
	セルロイド	オーロン ポリエチレン	ビニロン ポリエチレン セルロイド 塩ビ
		テフロン	テフロン
⊖	⊖	⊖	⊖

Table 2 高分子の摩擦帯電序列⁹⁾

Positive
↑ Aniline-formol-resin ...CH ₂ ...Ph...NH...
Polyformaldehyde ...CH ₂ ...O...
Polymethylmethacrylate ...CH ₂ ...CMe(COOCH ₃)
Polyamide 6-6 ... (CH ₂) ₄ CO...NH(CH ₂) ₆ NH...CO...
Cellulose acetate
Polystyrene ...CH ₂ ...CHPh
Polyethyleneterephthalate ...COPhCOO(CH ₂) ₂ O...
Epoxide resin ...OPhCMe ₂ PhOCH ₂ CHOHCH ₂ ...
Polyacrylonitrile ...CH ₂ ...CH(CN)...
Polyethylene ...CH ₂ ...
Polyvinylchloride ...CH ₂ ...CHCl...
↓ Polytetrafluoroethylene ...CF ₂ ...
Negative.

なる関係で求められる。zは価数である。x_iは金属イオンの電子の引きつけやすさを表しており、Lewis酸の尺度といえる。しかし水中ではBrönsted酸強度の尺度とみることができ、x_iとPKaとの間には直線関係が認められている。

無機化合物の帯電についての上記の結果は、酸性-塩基性という尺度を用いても物質の帯電序列が決定できることを示している。金属酸化物の水分散系では、粉の表面で脱吸着するH⁺またはOH⁻イオンが電位決定イオンであり、界面電荷(ζ電位)の発生原因と考えられる。すなわち、ここでも帯電が粉の酸性、塩基性に支配され空气中で接触帯電に類似している。この観点から、アルミナやシリカで表面処理した酸化チタン顔料の水における電位と、ブローオフ法による接触帯電量と

Fig. 3 金属酸化物における金属イオンの電気陰性度 x_i と鉄粉に対する接触帯電量

を比較し、両者の間に直接関係が見いだされている。

物性定数の相互関係と帯電序列、帯電序列の座標づけを行うための方法および、この座標に絶対値を与える物性定数と帯電量との関係について述べた。ところでこれら多くの定数、すなわち、仕事関数、イオン化電圧、電気陰性度、BrönstedとLewisの酸-塩基、ハメットのσ値、誘電率、イオンあるいは共有結合性の間には

金属の仕事関数はよく知られた Saahter と Gordy の式でそれぞれ原子のイオン化電圧と電気陰性度の一次関数として表わされる。金属イオンの電気陰性度は電子のひきつけやすさを表わしており Brönsted の酸-塩基および Lewis の酸-塩基と関係づけられる。ハメットの σ 値は、有機分子における塩基点（電子放出点）の電子密度を表わしイオン化電圧を通じて電気陰性度と関係がある。また、ある化学種の範囲内で誘電率は双極子モーメントを通じて、化合物の電気陰性度の差と対応し、電気陰性度は化学結合性（イオン結合、共有結合）の程度と結びつく。以上で述べた物性定数間の相関は、原子、イオンあるいは分子の電子供与性または電子受容性によるものと思われる。すなわち、化学反応に重要な役割を果たす電子の最高被占準位または最低空準位あるいは部分電子密度が、物質の種類やおかれた環境および関係する現象によって、異なる定数として現れていると考えられる。以上より小口らは、物質の接触帯電現象を以下のように考えている。

- (1) 固体の帯電傾向は、これを構成する原子、イオンおよび分子の供与性（あるいは電子受容性）によって決まる。
- (2) 電子供与性（あるいは電子受容性）は、ある条件では H^+ や OH^- のイオン移動に現われ、イオンのない条件では電子の移動として現われる。これは Brönsted および Lewis の酸-塩基の関係に対応し、帯電傾向は環境が変わっても似ている。
- (3) 接触帯電測定により、物質の電子供与性（あるいは電子受容性）が定量的に評価できる。

(4) 帯電序列は、元素、有機化合物、無機化合物の電子供与性（あるいは電子受容性）の強さを一つの尺度で統一して示している。

(1)~(4)の考え方は、接触帯電現象をいろいろな化学種について統一的にとらえたものである。今後、(4)の考え方を進めて帯電序列の座標づけを行えば、物理、化学分野の定数間の定量的関係づけ、あるいは表面エネルギー順位の比較などに有益であろう。

トナーの帯電性については、個々のトナー粒子が均一に、早く必要帯電量レベル迄飽和し、それが環境の変動に左右されずに安定持続することが目標である。乾式2成分系トナーを例にとり考えてみると、このトナーを構成する材料の内、80~95重量%はトナーバインダー樹脂で占められている。

パイナダー樹脂の主たる選定要素は定着特性で、熱定着性が圧力定着性かで大きく異なる。次いで帯電特性が重要である。熱定着性の場合には、①できるだけ低い温度で紙に融着すること、②定着材、定着ローラーへのマッチング、主に定着ローラーへの高温オフセット開始温度が充分高いこと、③複写機内での熱または機械的負荷により、あるいは保存時に凝集固化しない、いわゆるブロッキング温度が実用上充分高いことが必要である。

実用的に使用されている樹脂としてはスチレン-アクリル酸共重合体が圧倒的に多い。これは、スチレンに各種アクリルを加えることにより T_g を調整でき、また常

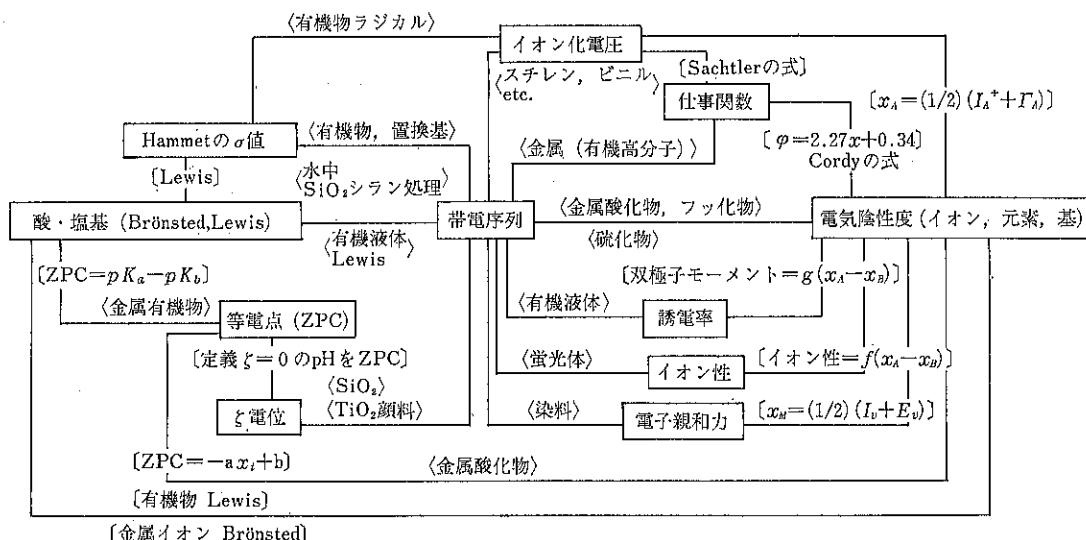


Fig. 4 種々の物性定数と帯電序列の関係

電性が弱い負性でコントロールがしやすい、粉碎性が良く安価であることによる。

トナーの熱的性質、粘弾性特性を調整する手段としてはポリマーの分子量分布が重要で、架橋等により種々に変化させて用いられる。

またポリエステル、エポキシ、スチレンも使用される。最近熱溶融性の点で優れた特性を示すポリエステルが有力なバインダー樹脂として注目されている。圧力定着性とトナーの場合にはポリエスチレン、ポリアミド等の降伏性のある樹脂が使われる。

また、ポリオレフィン等を少量添加し、離型効果をもたせ、定着ローラーへの耐オフセット性を向上させることもよく行われる。

1.6.2 荷電制御剤 (Charge Control Agent) の帯電性^{12),13),14)}

トナーは正または負の所望の強さの帯電を必要とする。従って、バインダー樹脂が金属（通常鉄粉）に対し有効な摩擦帯電性をもつ場合を除き、一般に荷電制御剤を樹脂中に添加する（樹脂100部に対して2～5部）。ないしは2成分系の場合には、トナー粉体に対し有効な摩擦帯電性をもつ樹脂でキャリアー鉄粉を被覆する。あるいは荷電制御剤を含んだ樹脂でコートする等の方策がとられる。これらの荷電制御剤を樹脂に加えることにより樹脂粉末が強い帯電性を帯びる。帯電の機構については未解明の部分が多く、経験的な蓄積により見出されたものが大半である。一般的には、電子供与性の官能基をもつ樹脂、化合物、またはアニオン性の材料が負帯電用に有効であり、アゾ染料のクロム錯体あるいは有機酸の金属錯体等が良く用いられている。またニグロシン染料等の塩基性染料、四級アンモニウム塩等のカチオン性化合物、高級脂肪酸の金属塩（金属石鹸）等が正帯電用に用いられている。これら有効な荷電制御剤は黒色染料から派生したものが多く、最近のコピーのカラー化の要求に不適當で、この分野では無色ないし白色の荷電制御剤の開発が急がれている。

また、帯電制御剤は帯電調整剤とも呼ばれ、少量使用することによって、トナーへの電荷付与や環境等の変化を受けやすい帯電性の制御、場合によっては色調調整も兼ねた役割を担い、各種の電子写真プロセスの要求機能（高画質、高信頼性、高速化など）に合ったトナーとする目的から使用されるものである。

トナーの添加剤である帯電制御剤の帯電的な役割として

- ① 初期値 (initial charge) を上げる [短時間に必要とする帯電量を与える]
- ② 帯電の経時安定化 [連続複写性]

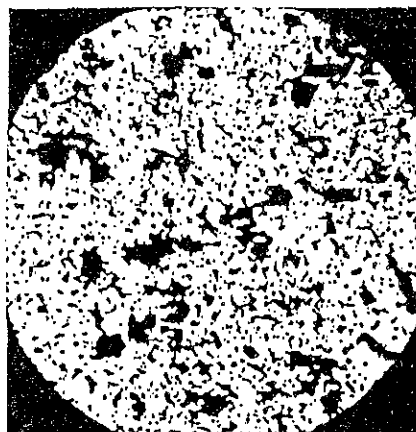
③ 環境および保存安定化 [耐湿性、保存性]

④ その他 (帯電分布の均一化など)

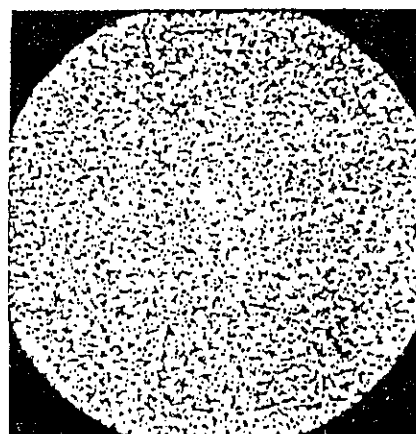
などをあげることができる。これらはすべて画像性に影響を与えるものである。したがって①～④は種々の方法で帯電量を測定し、その結果を解析することによって帯電制御性を調べることができる。

次に、CCA (荷電制御剤) は微粉碎することにより帯電性が向上する。平均粒径 $2.1\mu\text{m}$ の CCA を $1.6\mu\text{m}$ に粉碎する事により帯電量が増加している。あるいは **Photo 1** に示すように CCA の粒径が大きくてもバインダー樹脂に練り込む際に破砕あるいは解砕されれば、すぐれた制御性を示す。

一方、同じ化学構造を有す CCA でも、その合成法の違い、結晶析出条件の違い等により結晶形が異なり、制



帯電制御剤



バインダー樹脂中

Photo 1 荷電制御剤 (220倍)

御性に大きな違いの生ずる事が多い。CCA は結晶形の違いにより、低い帯電レベルのものと高い帯電レベルのものが得られる。

1.6.3 樹脂添加物の帯電性¹⁴⁾

各 CCA のバインダ樹脂中での帯電性を比較する目的から 1wt% の CCA をバインダ樹脂中 (スチレンアクリル共重合体) に練り込み、粉碎、分級したトナーに近似した粒径分布をもつ粉体 (疑似トナー) とした。この粉体を使用して基本的な帯電性を述べる。

疑似トナーの調整と帯電量の測定法

Table 3 に示す方法により疑似トナー (CCA/バインダ樹脂系) を調整しその粉体の帯電量を測定する。

1.6.4 染顔料の帯電性

現像剤のトナー粒子の着色には各種システムに応じた有機無機の染顔料が用いられる。着色剤は、着色の目的と同時にトナー粒子の帯電性に影響を与えることも多く、トナーとしての総合特性から選択される。最も一般的なのはカーボンブラックであり、樹脂 100 部に対し 5~10 部ほど用いられる。カーボンブラックはバインダ樹脂の種類、分散方法あるいは生産手段にもよるが通常、ミドルカラーのファーンズブラックが多用される。その他、カラートナー用には青色系ではフロタシアニン系染顔料、赤色系ではアズレーキ顔料、黄色系ではベンジジン系顔料等が使用される。

以上の如く、染顔料は荷電制御剤ほど、トナーの帯電性には大きな影響を与えない。しかし、現像器で長期の攪拌摺擦の場合はトナーより染顔料が分離・剝離を起こし、トナー帯電極性に変化を生ずることもある。

1.6.5 添加剤その他¹⁾

現像剤には 2 成分系のトナー粉とキャリアー粉、1 成分系のトナー粉の他に一般的に各種の粉状の添加剤が混合され、複写機本体とのマッチングが計られている。複写機の機種により現像剤がそれぞれ異なる場合が多いが、この部分のみちがう場合も多い。添加剤には大別して、①粉体、現像特性改善、② (感光体の) のクリーニング特性改善の目的のものがあ。①については、その主なものに、疎水性コロイダルシリカがあげられる。これは 0.2~0.5% の添加でトナー粉体の流動性が大幅に改善される。また帯電特性改善の効果も大きく、現像器中でのトナーの動きを良くし、トナーの耐久性の向上、現像特性の改善に有効である。

②については、感光体表面の劣化を防ぐ目的で SiC, SiO₂, CeO₂ 等の研磨剤、感光体の摩擦抵抗を低減させる目的で二硫化モリブデン、フッ素樹脂粉末、フッ素系活性剤等の減摩、固体潤滑剤、被膜性を利用した金属石鹸等がある。これらの材料および添加量、添加方法、条件等は微妙で各社共まちまちでノウハウとなっている部分が多い。

Table 3 疑似トナーの調製法

Material	Main process	Providing, condition
• Styrene acrylate co-polymer(*1) (Powder)	→ Mixing ↓ Milling ↓ Coarse-grinding ↓ Fine-grinding ↓ Classification ↓ Pseudo toner	Beaker
• Charge controlling agent (C. C. A)		Hot-kneader (150°C, 15min.)→(*1a)
• Carbon		Mixer
		Contrifugal pulverizer
		Dispersion separator

average diameter : 5-25 μ m(*2)

a) Styrene/ethylhexyl methacrylate co-polymer
 [Hi-mer-TB-1000(Sanyo Chemical Co., Ltd.)]
 Coulter counter model TA-II (Nikkaki Co., Ltd.)

1.6.6 第三成分混入による帯電変化のモデル¹⁵⁾

一般に、トナー中にはシリカ、アルミナなどの無機微粉が少量(0.1%前後)添加混合されている(外添剤)。このような外添剤、即ち硬質の無機微結晶のサイズはトナーの1/100以下であって、凝集体でもトナー粒子よりはるかに小さく、粒子表面に付着して粒子相互にはたらくファンデルワース力を弱め、動きやすくする。特に小粒径トナーでは流動性、混合性、現像性の確保に外添剤は重要であるが、この添加により、帯電性が変化する。

トナー、キャリア以外に第三成分として、トナー粒子よりはるかに小さい帯電性の微粒子を現像剤に混合した場合、微粒子の付き方として、次の4種類のケースが考えられる。

- a) トナー面に付着する場合
- b) キャリア面に付着する場合
- c) 両方にある比率で付着する場合
- d) 微粒子の凝集が解けず、帯電して動く場合

このうち、最後のd)はトナーを混合した直後に起こる帯電量変化の原因と考えられる。

a) b) はトナーもしくはキャリアの表面処理に相当し、c) の特別な場合に含まれる。

1.6.7 磁性材料(キャリア・その他)¹⁾

(1) 磁性キャリアー

2成分系現像法では磁気ブラシ法が大半を占め、トナー粉と磁性キャリアーが混合されて使用される。磁性キャリアーは10~100 μ 程度の鉄または酸化鉄の粒子が使用される。キャリアー粉はトナーの搬送機能、摩擦による荷電付与機能の他、ブラシを形成して近接する際の電極効果の機能を持ち、これによりコピー画像の質、例えばハーフトーンの出方、階調再現性、エッジ効果等に大きな影響を与える。これらの機能をシステムとしてどのように使用するかににより、材質、大きさ、形状、表面処理等が適宜選択される。

最近の動向として、中高速機においても、フェライトキャリアーを用い、機脂コートしたものが一般的になりつつある。また全体的な流れとして、密度の小さい材料を用い、粒径を小さく均一化する傾向にある。

(2) 1成分磁性トナー用磁性粉

磁性1成分トナーの場合、2成分系の磁性キャリアー粉のかわりにトナー粉中に練り込む磁性粉体を必要とする。1成分現像に用いられる磁性粉体の基本的な特性として、①磁気特性(σ_s , σ_r , H_c) ②電気特性、③粒径およびその分布、④粒子形状、⑤表面状態、⑥着色性などがある。

通常、湿式製法によるマグネタイト(Fe_3O_4)で粒径が0.3 μ m前後の立方晶のものが多用され、黒色の顔料

として用いられる種類のものと同系統のものである。

磁性トナーの場合、通常、着色は磁性材料の色を利用し、基本的な色は磁性材料の赤褐色~黒色に限定される。従って、その色は黒~セピア色に限定されるが、最近青色の顔料を併用したブルー系のトナーも商品化されている。

1.6.8 帯電特性¹⁶⁾

粉体を取り扱うプロセスでは粉体の帯電現象はよく見受けられることである。

特に電子写真プロセスではこの帯電現象を利用しており、この粉体の帯電特性の把握が非常に重要になっている。

従来、トナーの帯電量測定ではブローオフ法による測定が用いられているが、この方法では全粒子のオーバーオール帯電量は測定できるものの、個々の粒子の帯電量分布は容易に測定できなかった。

E-SPART アナライザについて

この測定装置は空气中を落下する粒子に音響振動を与え、さらに2枚の電極を通過するときに電界によって生じる粒子の水平方向の移動速度をレーザドップラ法で測定し、粒子径と帯電量を同時に測定する装置である¹⁸⁾。

測定される粒子は N_2 ガスで吹き飛ばされてスリーブ中を落下し、音響発生機を兼ねた電極間を通過する。

このとき粒子はこの音波の振動を受け、粒子径 D_p に応じた位相遅れ ϕ を持って振動する。

粒子密度 $\rho_p=1$ と仮定すると、位相遅れ ϕ と粒子径 D_p との間には次の関係がある。

$$D_p = \left[\frac{18\mu \tan \phi}{C_c \omega} \right]^{1/2}$$

ここで、 μ : 空気粘度、 C_c : カニンガムの補正係数、 ω : 音波の角速度

これより位相遅れ ϕ を測定すれば音波の振動数は一定であり、空気粘度も一定とすると粒子径 D_p は求められる。

一方、電極間に電圧差があると電界の作用により、帯電している粒子は電極へ向かって移動する。この移動速度 v を2つのレーザビームで照射してレーザドップラ効果によるビート周波数 df を測定すると帯電量 q に

$$q = \frac{3\pi\lambda D_p df}{2EC_c \sin(\theta/2)}$$

について次式で示す関係が求められる。

ここで、 θ : 2つのレーザビームの交差角、 λ : レーザの波長

また本装置で測定した比帯電量 q/m とブローオフ法との比較をしてその相関も検討されている。またトナーの各種帯電量の測定法および測定装置の解説について、

筆者¹⁷⁾等の文献を参照されたい。

1.7 トナーの帯電方法と現像剤の分類

トナーの帯電方法は Table 4 に示し、現像剤の分類を Table 5¹⁸⁾に示す。

1.8 接触（摩擦）帯電

接触帯電を利用する現像剤では、キャリア、もしくはトナーの少なくとも一方は、現像に必要な程度の時間、帯電を保ち得るだけの絶縁性が必要である。通常、トナー画像は、静電転写性、および、熱(圧力)定着性が要求されるので、トナーの方が絶縁性となる(従って、トナーに混入される導電性顔料、カーボン、マグネタイトなどは混合比の上限に制約がある)。接触帯電のメカニズムについては、金属と金属の場合については、金属相互のフェルミレベルの差によると理解されており、問題は少

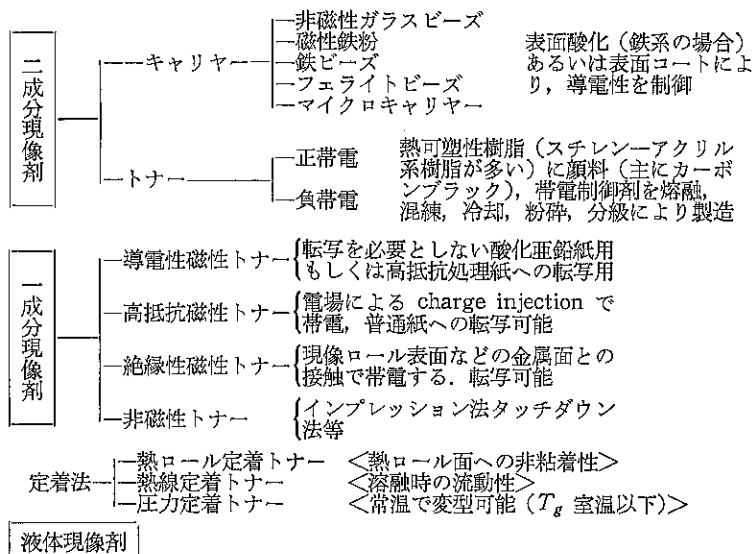
ないが、金属と絶縁物、もしくは絶縁物相互の場合は、実験条件を単純化し、厳密に一定にすることが困難なこともあって、議論が多い。固体相互の接触の場合、相互の接触面積、接触位置、接触時の塑性変化など、一定に保つのが難しく、また、表面への吸着、変質など、影響も受け易い。

テフロン (PTFE)、ポリエチレンなどの無極性で、構造の安定な高分子と金属の接触帯電、特に Sliding Contact の場合は、実験の再現性が高く、金属フェルミレベルとの良好な対応が得られている。半導体と金属の場合も同様である。極性の強い官能基に導入したポリマーでは、一般に、これら官能基によって大きく帯電性が異なっており、アミノ基などの塩基性の基をもつポリマーは正帯電に、カルボキシ基、ニトロ基などをもつポリマーは負帯電になる傾向をもつことはよく知られている。しかし、これらはイオンの授受によっても同様の帯

Table 4 トナーの帯電方法

成分数	帯電の性質	帯電の方法	その他
一成分	イオンの付加	i) 空気のイオン化放電	導電性トナー 高抵抗トナー 絶縁性トナー 絶縁性トナー
	静電誘導	ii) 電場による誘導、電荷移動	
	電荷注入	iii) 電場による電荷注入	
	接触(摩擦)帯電	iv) トナー相互接触帯電	
	接触(摩擦)帯電	v) 現像装置の特定の面との接触	
二成分	接触(摩擦)帯電	vi) キャリアーとの接触	
液体	イオンの吸着、平衡	vii) コロイド化学的帯電	E.F. 液乾式 PPC

Table 5 現像剤の分類



電が起り得るので、イオン移動が関与して問題を複雑にしている可能性も否定できない。また、表面準位の正体についても、不明の点が多く、全く空気にさらされないポリエチレンやポリスチレンの面は金属との接触で帯電しないという実験もある。一般のトナーでは、単純なポリマーが用いられることなく、顔料（カーボンブラック）、染料、帯電制御剤が混入されており、結着剤として用いられているポリマーも、スチレン、MMA*、BMA*、EHMA* など各種モノマーの共重合物が用いられることが多い。樹脂そのものの帯電性より、これらの添加物によって帯電性を制御する方が、製造上、好都合で、トナーの各社特性の管理もし易いといえる。電荷制御剤としてはニグロシン系の油溶性色素（正帯電）、遷移金属との錯体色素（負帯電性）は代表的なものであるが、これらの帯電制御メカニズムについては今後の研究が待たれる。

結着剤樹脂に、これらの色素を数%添加するだけで、正負どちらにでも帯電性を変化できるが、制御剤としての効果を示すには、樹脂への溶解性が必要である。結着剤樹脂は比較的無極性で溶解性の乏しいものが多いので、これも制御剤の種類のせまい範囲に限定される理由の一つであろう。導電性の微粉末、カーボンブラックや Fe_3O_4 の添加は、一般に帯電量を減少させる。恐らく、これは、接触部におけるミクロな除電効果によるものとみられる。

1.9 トナー機能設計・その他

トナーの機能設計を Fig. 5 に示す。

1.10 粘弾性的特性（定着性）

粉体トナーの定着は熱、圧力による方法が一般的であり画質向上、省エネルギーの観点から種々の方法が検討されてきている。Table 9²⁰⁾ に各種定着方式の利点、欠点を示す。最近の PPC の主流は熱ロール定着であり、低速機から高速機まで幅広く使用されている。

トナーに要求される熱的特性、粘弾性的特性は定着方式によって異なってくる。すなわち非接触定着方式の場合は熱に感応してすばやく溶けるシャープメルト樹脂、接触方式では熔融時も弾性的挙動を残し定着オフセットの発生しにくい樹脂、圧力定着方式では圧力に応じて塑性変形を起こす樹脂が要求されてくる。

1.10.1 熱ロール定着用樹脂

Fig. 12²¹⁾ にオイルコート方式の熱ロール定着器の模式図を示す。

ロール温度はコピースピード、ロールの耐熱性、トナーの軟化点等を考慮して 160~200°C に設定されている。Photo 2 は定着後のトナーの状態を示したものである。熱ロール定着においては定着後充分な定着強度が得られる事、定着オフセットが発生しない事が要求される。定着強度には、コスト強度、折り曲げ強度、テープ

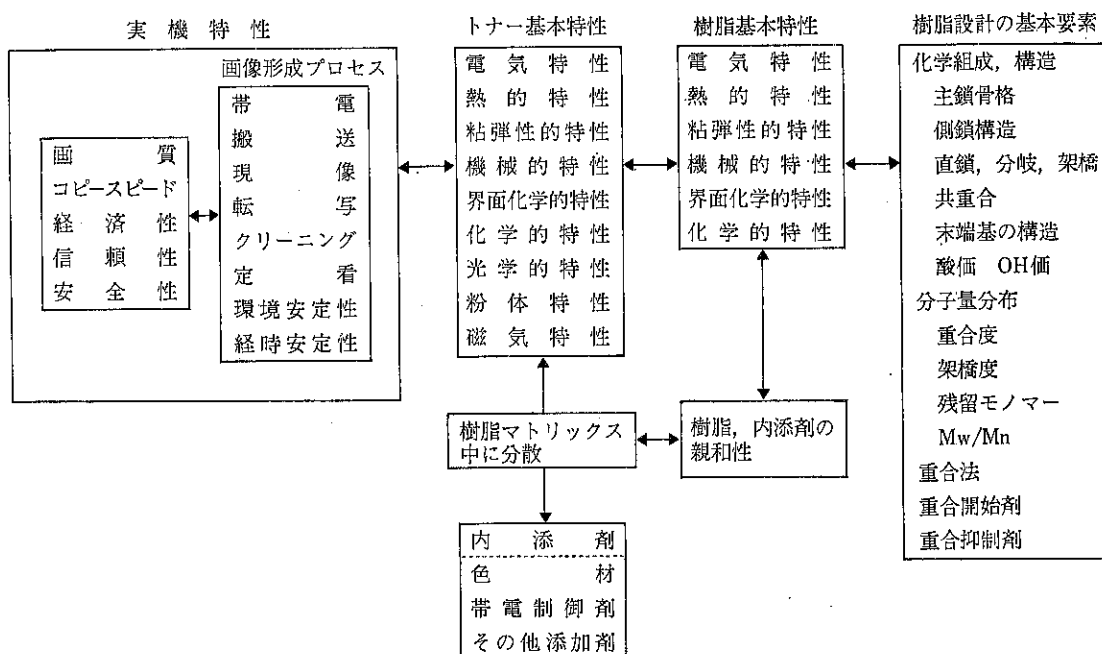


Fig. 5 トナーの機能設計¹⁹⁾

* スチレン・アクリレート共重合ポリマー

剥離強度があり、一般に樹脂の溶融粘度を下げると向上する傾向にある。定着オフセットには未定着により発生する低温オフセットと高温オフセットとがある。高温オフセットとは溶融トナーとロールとの離型性が良くない場合にロールへトナーが移行し、それが再びコピー紙に転写される現象である。Fig. 12のオイルコートはシリコン油が使われ、ロールへのトナー付着を防止している。

Fig. 13²²⁾はトナー定着時にヒートロール、トナー層、コピー紙間に働く力、及び各力の温度依存性を概念的に示したものである。定着オフセットを起こさないためには、 $F_{TP} > F_T > F_{RT}$ の関係が成り立てばよい。

定着性を議論する上での重要な樹脂物性としてガラス転移温度 T_g がある。Fig. 14²³⁾は高分子の弾性率の温

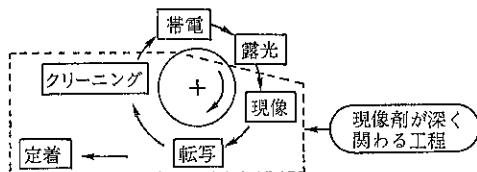


Fig. 6 PPC 複写機のプロセスとトナー

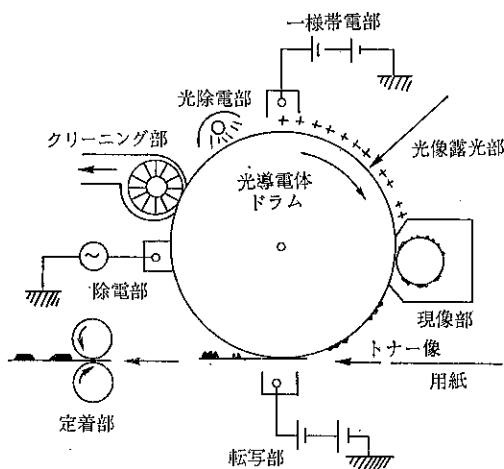


Fig. 7 PPC 複写機のプロセス

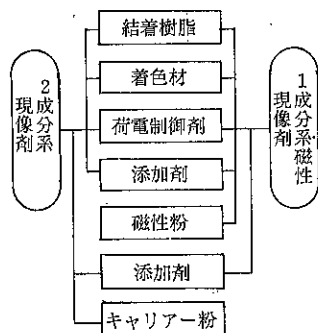


Fig. 8 乾式現像剤の構成要素

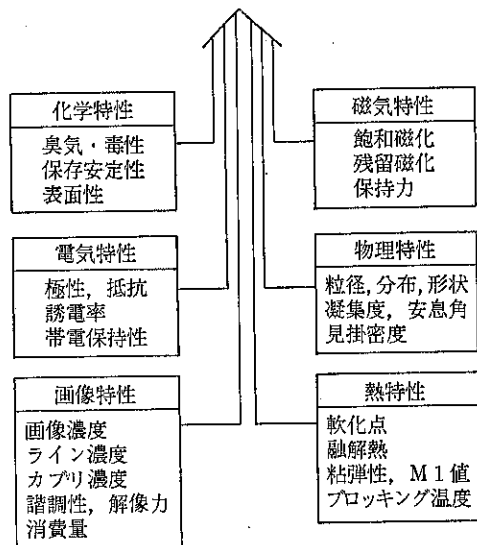


Fig. 9 現像剤に要求される特性

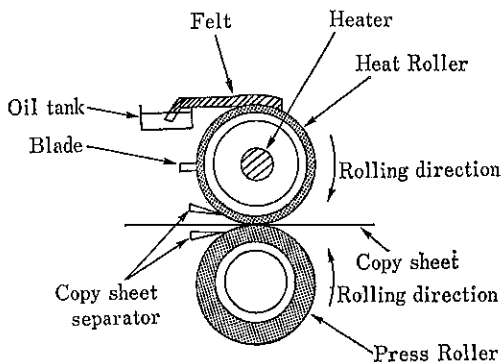


Fig. 12 オイルコート方式熱ロール定着器の模式図

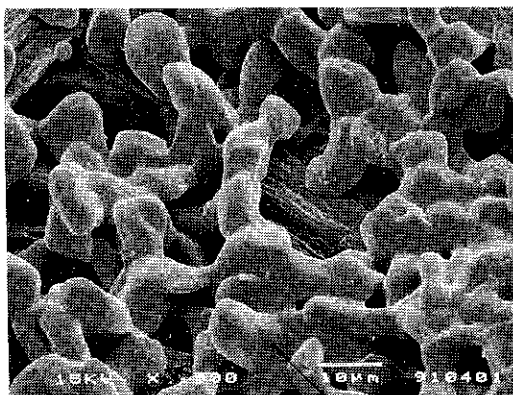


Photo 2 定着後のトナーの状態

```

graph LR
    A([原材料1]) --> B[予備混合]
    B --> C[練]
    C --> D[粗粉砕]
    D --> E[微粉砕]
    E --> F[分級]
    F --> G[外添混合]
    F --> H[分級微粉]
    H --> C
    I([原材料2]) --> G
    G --> J[ふるい]
    J --> K[充填]
    L([包材]) --> K
    K --> M([製品])
  
```

The flowchart illustrates the manufacturing process for a composite material. It begins with '原材料1' (Raw Material 1) entering a '予備混合' (Pre-mixing) stage. This is followed by '練' (Kneading), '粗粉砕' (Coarse crushing), '微粉砕' (Fine crushing), and '分級' (Classification). From '分級', the process splits: one path goes to '外添混合' (External addition mixing) where '原材料2' (Raw Material 2) is added, and the other path goes to '分級微粉' (Classification fine powder). The '分級微粉' is then fed back into the '練' stage. The '外添混合' stage leads to 'ふるい' (Sifting), which then goes to '充填' (Filling). '包材' (Packaging material) is added to the '充填' stage. Finally, the process results in '製品' (Product).

熱可塑性樹脂 (100部) スチレン/アクリル共重合体 ポリスチレン ポリエチレン ポリエステル ポリアミド ポリビニルブチラール エポキシ	キャリアー (2成分) スチール球 フェライト球 アルミニウム粉 ガラスビーズ 珪砂 (樹脂コート材) ポリメタクリレート シリコン樹脂 エチルセルロース フッ素樹脂
染顔料 (5~10部) カーボンブラック ニグロシン スピリットブラック	
荷電制御剤 (2~5部) (+) ニグロシン染料 脂肪酸金属塩 アミン, 4級アンモニウム塩 (-) アゾ系含金染料 有機酸金属錯塩 塩素化パラフィン	磁性体 (1成分) (40~120部) 四三酸化鉄 γ-酸化鉄 含金属粉
添加剤 (0.05~2%) 流動化剤 コロイダルシリカ アルミナ クリーニング剤 金属石鹼 SiO₂, MoS₂ ポリフッ化ビニリデン粉末	

Table 6 トナー製造工程における操作粉体の粒度

工程 \ 粒度 (m)	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
	(サブミクロン)		(ミクロン)			(ミリ)	(センチ)
原材料混合							
混練・分散							
微粉砕							
分級							
外添混合							

Table 7 乾式トナーの製造法と特徴¹⁾

トナーの製造法	特 徴
機 械 的 粉 碎 法	加熱混合機を使い各種材料を混練分散し、風力等により微粉碎、分級し、トナー粒子を得る 製造工程が多いが多用途がある 安定生産が比較的容易、粒子形状；不定形
噴霧乾燥法	染料料を分散した樹脂溶液を噴霧乾燥し微粒子を得る 製造プロセスが簡単で球形のトナーが得られる
マイクロ カプセル化法	芯と壁の材質を変えられ、機能分離が可能 生産性に難点がある
重 合 法	樹脂を用いず、各種モノマー中に必要材料を混合し、懸濁／乳化反応技術によりトナー粒子を得る 製造単価低減の可能性大

Table 8 トナー構成と役割¹⁾

	樹 脂 (80~90%)	顔 染 料 (5~15%)	荷 電 制 御 剤 (1~10%)	添 加 剤 (1~5%)	表面処理剤
基本役割	定 着 性 帯 電 性 電 気 抵 抗	着 色 電 気 抵 抗 帯 電 性	帯 電 性 荷 電 保 持	定 着 性	流 動 性 帯 電 性
必要要素	分 散 性 熱 特 性 粉 砕 性 耐 湿 性	耐 湿 性 分 散 性	分 散 性	耐 熱 性 分 散 性	
材 料 例	ポリスチレン スチレンアクリル ポリエステル エポキシ ポリアミド エチレン酢ビ	カーボン 着 色 顔 料 染 料	アゾ系含染料(-) ニグロシン染料(+) 脂肪酸金属塩(+) 含金染料	オレフィン 酸 化 鉄 高 級 脂 肪 酸	疎水シリカ アルミナ 金属石鹸 フッ化物 ポリフッ化ビニ リデン

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{17.44(T-T_g)}{51.6+T-T_g}$$

$\eta(T_g)$ はほぼ 10^{13} ポイズであり、定義は通常トナー温度で $70 \sim 140^\circ\text{C}$ 、 $10^4 \sim 10^8$ ポイズで行われている。動的粘弾性の測定結果が高温オフセット開始温度を示唆するという報告もある²⁴⁾。Fig. 15²⁴⁾ に分子量の異なるトナーの動的弾性率の温度変化をしめす。Fig. 16²⁴⁾ に高温オフセット開始温度と分子量の関係を示す。Fig. 15で $E'' > E'$ となる温度をトナーがゴム状流動域に入る温度とすると Fig. 16の高温オフセット開始温度と良く一致している。

定着強度、定着オフセットを改良するための対策を Table 10 に示す。

1.10.2 圧力定着用樹脂

圧力定着用トナーでは樹脂の圧縮変形特性が重要である。Fig. 17²⁵⁾ に示すように脆性破壊を起こす樹脂は定着時、粉々に砕け、また弾性変形を起こす樹脂は定着後元の形状に戻ろうとするため充分な定着強度が得られず適当でない。それに対し明瞭な降伏点を有し塑性変形しやすい樹脂は定着により紙との接触面積が増大し、そのままの形状が保たれるため圧力定着に適している。

1.10.3 トナーの機械的特性

トナーの機械的特性は現象、クリーニング、定着、およびトナー製造における粉碎効率に関係している。2成分系トナーは現象器内で攪拌羽根によりキャリアと強力に混合摩擦されている。この時に生じた衝撃力によりト

Table 9 定着方式の分類

定 着 方 式		利 点	欠 点
熱	非 接	赤外線ランプ（輻射熱） 〔主用途……低速 PPC〕	- 濃度により定着性に差が出る。 - 用紙の焦げ，発火の危険。 - 熱効率低く（20%）高速化に不向き。
	接	キセノンフラッシュランプ（輻射熱） 〔主用途……中速プリンター ファクシミリ〕	- 熱効率が低い。（20～30%） - 部品コスト高い。 - スペースが大きい。 700℃ まで上昇する為分解ガス発生。
	触	オープン（対熱電流） 〔主用途……低速 PPC〕	- 熱効率が低い。（10～40%） - 安全性が低い。
	接 触	熱ローラ（熱伝導，圧力） 〔主用途…低～高速 PPC〕	- ウォーミングアップ時間が長い。 - ローラー寿命が短い。 - 附属機能注が多く要求される。
圧 力		圧力ローラー 〔主用途…ファクシミリ， 低速 PPC〕	- 熱源不要であり消費電力は1/4以下。 - ウォーミングアップ不要。 - 構造が簡単であり安価。 - 定着性に劣る。 - 装置が重い。 - 用紙，画像が光沢を帯びる。

注）附属機能……離型剤供給（オフセット防止），ローラー清掃，用紙剝離，紙しわ防止，加圧ローラー解除機構，温度検出器とコントローラー等。

Table 10 トナー用樹脂の定着強度，オフセット対策

改良項目		対 策
定 着 強 度		平均分子量，分子量分布の調節，Tg を下げるモノマーの共重合 など
定 着 オ フ セ ッ ト	熔融トナーの凝集力（F _T ）の増大	分子量分布（Mw/Mn）の拡大 - 高分子量側，低分子量側に2個もしくは複数個のビークを有する樹脂 - 部分架橋樹脂 - 枝分かれ樹脂 - ポリマーブレンド - グラフト共重合樹脂 など
	ロール・熔融トナー間の接着力（F _{RT} ）の低下	トナー中への離型剤の添加 低分子量ポリプロピレン，ポリエチレンワックス高級脂肪酸塩など など

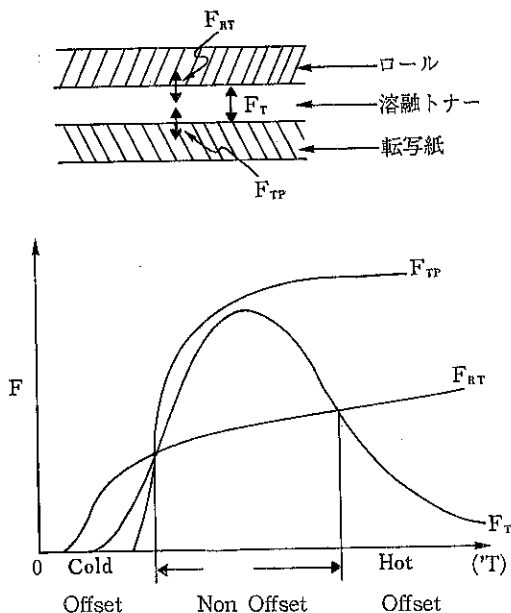


Fig. 13 ロール、トナー、紙間に働く力の温度依存性
 F_{RT} : ロールと溶融トナー間の接着力
 F_T : 溶融トナーの凝集力
 F_{TP} : 溶融トナーと転写紙間の接着力

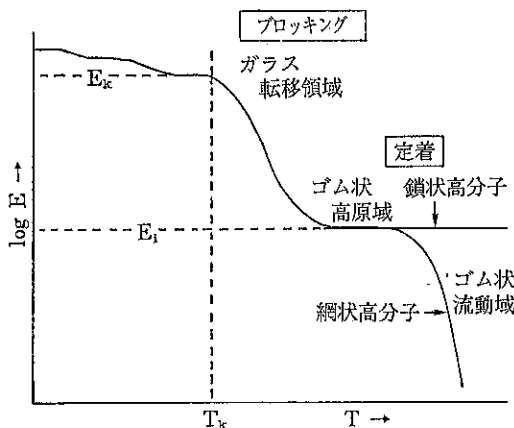


Fig. 14 高分子の弾性率の温度依存性

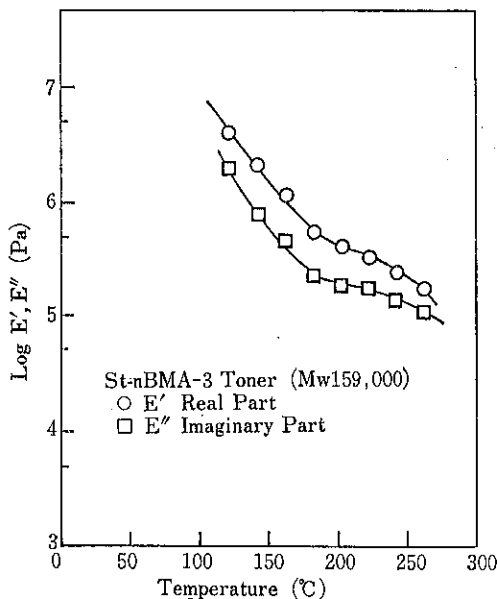
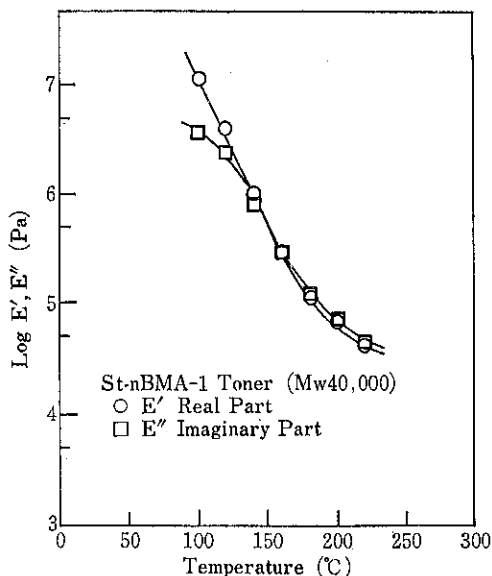


Fig. 15 分子量の異なるトナーの動的弾性率
 (周波数 3Hz)

ナーが粉碎され微粉トナーが増加しカブリ、画像濃度の低下などの問題を起こす。微粉トナーの発生を抑えるためには樹脂の機械的強度を上げる必要があるが、トナー製造時における粉碎効率の低下、定着性への影響なども考えられるため、バランスを考慮した樹脂設計が必要である。

1.10.4 界面化学的特性

界面化学的特性は、現像、定着、クリーニングと関係

する重要な特性である。キャリア表面へのトナー融着、感光体上へのトナー融着、クリーニング不良、定着工程での高温オフセットなど、いずれもトナーの濡れ特性が重要な因子となっている。また各種内添剤と樹脂との親和性は内添剤の分散性に関係し樹脂設計上、重要な要素である。代表的物性値として Table 11⁽²⁶⁾に示したように臨界面張力 γ_c があるが、トナー表面の粗さ、比表面積、各種添加剤などの影響が大きく、上記プロセス特

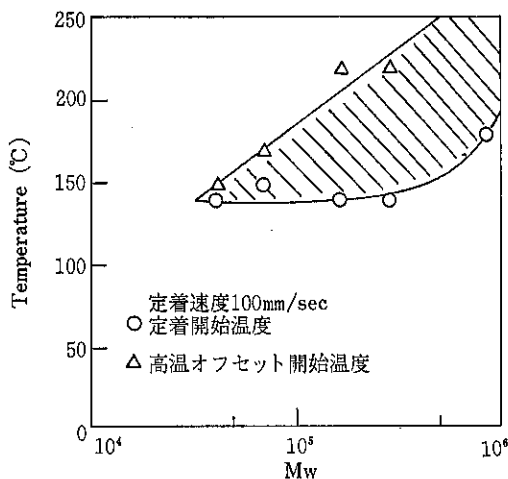


Fig. 16 トナーの定着性と分子量の関係
($M_w/M_n=2\sim5$)

Table 11 高分子の臨界面張力 γ_c

Polymer	γ_c dynes/cm
Polymethacrylic ester of ϕ' -octanol	10.6
Polyhexafluoropylene	16.2
Polytetrafluoroethylene	18.5
Polytrifluoroethylene	22
Polyvinylidene fluoride	25
Polyvinyl fluoride	28
Polyvinyl butyral	28
Polyethylene	31
Polytrifluorochloroethylene	31
Polystyrene	33
Polymethyleneoxide	36
Polyvinyl alcohol	37
Polyvinyl formal	38
Polymethyl methacrylate	39
Polyvinyl chloride	39
Polyvinylidene chloride	40
Polycarbonate	42
Polyethylene terephthalate	43
Polyacrylonitrile	44
Polyhexamethylene adipamide	46

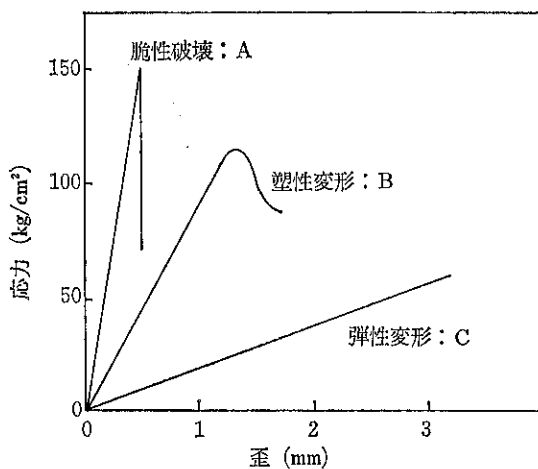
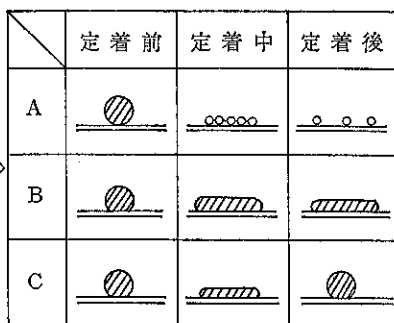


Fig. 17 トナーの機械的性質と圧力定着性



性と充分相関がとれていないのが現状である。

1.10.5 トナー物性

Fig. 5 に現像剤特性と各要素との関係を示す。現状ではこれらの要素が末端の現像剤特性とどのように関係しているか充分解明がされているとはいえず、機種毎に実機による初期評価、耐久試験、環境試験を行い、試行錯誤で順次大きな問題から低次の問題に追いつき商品化を達成している。今後は現像剤の諸特性を粉体特性と関

連づけて測定²⁷⁾、評価されなければならない。

トナー物性のうち重要なものをいくつか説明する。

(1) 粒径

粉体としての流動性や画質に与える影響が大きく、極めて重要な因子で生産に当たっては、第1番目に重要な管理項目である。通常は $5\sim25\mu$ 前後に分布したトナーが多い。粗粒を多く含むものは解像力が劣る以外に画像周辺部に不要なトナーの付着を起こす。また、微粉を多

く含むものは、一般に地カブリを引き起こし、また、コピー濃度の低下、不安定につながり、耐久性を悪化させる測定手段は、主にコールターカウンター法が多用され、他には、光学顕微鏡による方法やマイクロトラックなどが採用されている。

(2) 粉体流動性

ホソカワミクロン製“パウダーテスター”により粉体の基本特性として流動性を凝集度ないし安息角測定等により定量化し、プラント設計ないし生産の管理項目として採用している例が多い。しかし、粉体の性状を的確にとらえることは本来難しく、決め手にはならない。見掛密度、充填密度など種々の測定を併用している。

(3) 熱的特性

DSC 等で T_g 、融点、溶解熱等を測定する。粘弾性特性はフローテスター、メルトインデックス等で測定される。

1.10.6 トナーの電荷量

二成分現像剤の場合、トナーの帯電量はブローオフ法によるか、静電容量のわかっている帯電絶縁層を現像し、その表面電位変化、もしくは、現像時に流れた電荷量により測定する。後者の場合、キャリアによる層の除電効果に注意する必要がある。この方法で測定できるのは各粒子の電荷ではなく全体としての平均であるが、ブローオフ時の圧力を変化し、電荷の分布状況を調べる方法もある。電荷量はトナー 1g あたりの電荷を μ クローム (μC) で表示することが多いが、この値が、数十 μC 以上になると、一般に画像濃度が低くなり、少なすぎるとかぶりが出易い。トナーのキャリアへの混合比を増加すると、この電荷量は減少し、混合比が小さくなると増大する。混合してから攪拌によっても、この値は変化する。同一種類の材料のトナーでは、トナー粒径の小さい方が、帯電量は大きく現像画像濃度は低くなる。トナーが同じでも、キャリアの性質で、帯電特性は大きく異なり、金属（金属酸化物）のような帯電性キャリアでは、混合比の変化に対して帯電量の変化が比較的少なく、キャリアの表面が絶縁性の場合には変化が大きい傾向がある。後者のキャリアでは、トナー濃度が減少すると、トナーの電荷量が増大して画像濃度が低下し、前者のタイプのキャリアでは、トナーが減少すると、静電潜像の除電効果も画像濃度低下の原因になり得る。トナー濃度が増大すると、かぶりが出易くなるのは共通である。

トナーは荷電粉体としてはじめてその機能を果たすわけで、粒度と共に重要な物性の一つである。通常、 $10 \sim 20 \mu \text{Coul/g}$ のものが多い。帯電は粉体同士の接触により発生し、粉体の性質、形状、表面性、接触条件、環境

により大きく変化する。理論的解析の難しい分野で今後更なる展開が期待される。測定方法としては“ブローオフ法”と呼ばれる方法が一般的で、一定のキャリア鉄粉と試験トナーとを混合攪拌し、磁力ないしメッシュによりキャリア鉄粉を拘束して加圧エアによりトナー粉体のみを吹き飛ばし、残留した鉄粉の荷電量をエレクトロメーターで測定する。この方法は粉体の集合としての平均荷電量を測定するもので、現像特性を詳細に議論するためには荷電量の分布を知ることが重要である。その方法として平行電極板法、インクリメントブローオフ法、トナーチャージスペクトログラフ法等種々試みられている。

唐木田²⁹⁾、松井、岡等はトナーの帯電速度をブローオフ法で決定している報告を出している。

2. トナー設計の考え方

2.1.1 トナー粒子に作用する力²⁹⁾

現像時にトナー粒子に作用する力は次のように分けられる。

- (1) 外部電場（静電潜像）によって作用する力
- (2) 鏡像力（キャリアが導電性の場合、その面への力）
- (3) トナー粒子の表面帯電ムラ（多極子）による力
- (4) Van der Waals 力
- (5) 機械的（混合攪拌、搬送）な力

2.1.2 トナー帯電量の依存項目

現像特性を安定に維持させるためには、トナー帯電量および供給能力を安定させる必要がある。

トナー帯電量は、下記項目に依存している。

- (1) 使用材料の組み合わせ
- (2) 現像剤の粒径
- (3) トナー混合比
- (4) 混合攪拌時間および静置時間

2.1.3 現像プロセスの役目

基本的に次の過程より成り立つ。

- (1) トナー現像中に補給すること（トナー補給）。
- (2) トナーを荷電すること（混合攪拌）。
- (3) トナー静電潜像面に接触させること（搬送）。
- (4) トナーを静電潜像面に付着させること（現像）。

2.1.4 主な基礎物性に対する考え方²⁰⁾

—電気的特性—

1) 帯電量と画質

トナーはキャリアとの摩擦により電荷が付与されるが、現像と転写に影響し、通常 $10 \sim 30 \mu \text{C/g}$ の帯電量を有するものが用いられる。

Thompson³⁰⁾ は帯電量と画質の関係を Fig. 18 の如く報告している。

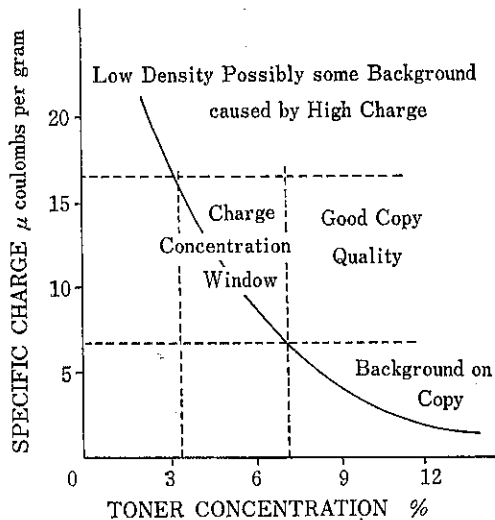


Fig. 18 帯電量と画質の関係

2) 電気抵抗

帯電量、減衰特性にはトナーの電気抵抗の寄与が大きく、 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度以上の体積固有抵抗を有するものが使用されているのが³¹⁾通常である。

2.1.5 静電潜像による電界

現像においては静電潜像による電界が問題となる。現像に寄与しているのは感光体の垂直方向の電界と言われている。

Fig. 19 に Neugebauer³²⁾ によるセレン感光板上の半平面状電荷分布による電界を示すもので縁端効果が示されている。

Fig. 20 には現像電極の存在による電界の変化を示す。2cm と $20\mu\text{m}$ 幅の静電潜像による電界を比較³³⁾した。Fig. 20 で 2cm 幅で 100V の帯電電位の $200\mu\text{m}$ 離れた位置の電位は(a)では 98.5V であるが、現像電極がある(b)の場合は 0 となる。従って電界は著しく増大する。すなわち、 $0.0006\text{V}/\mu\text{m}$ が $0.4\text{V}/\mu\text{m}$ となる。一

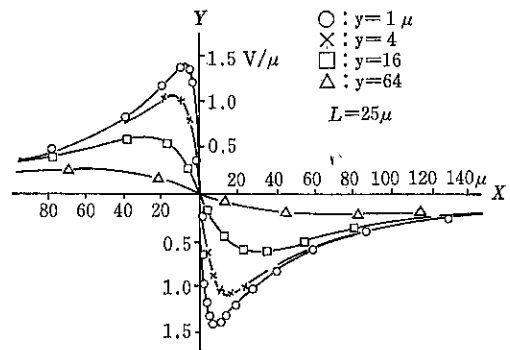


Fig. 19 半平面状電荷による電界

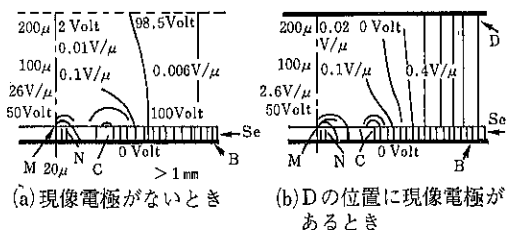


Fig. 20 現像電極による電界の変化

方、 $20\mu\text{m}$ の細線上の電界は変化が小さい。

2.1.8 現像時のエネルギー補給

電子写真が他の非銀塩システムとして感度高く、引伸し感度を持ち得る。現像時のエネルギー源は内部電界で静電力による静電潜像の現像である。Schmidlin³⁴⁾ は像形成のエネルギーを次式で表している。

$$\delta(Q \cdot E) = Q \cdot \delta E + E \cdot \delta Q \dots \dots \dots (1)$$

ただし

Q: トナー粒子の持つ電荷量,

E: 静電潜像の持つ電界

式(1)において第1項の $Q \cdot \delta E$ がトナーと静電潜像の相互作用の大きさを示す(電子写真)。

Fig. 21 は画像形成に利用される潜像電位を示す。

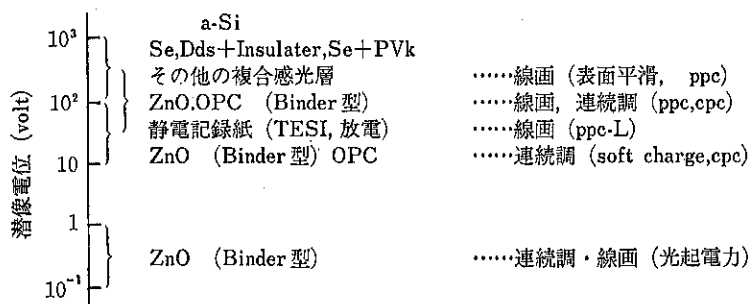


Fig. 21 画像形成に利用される潜像電位

2.1.7 潜像にトナーが移行する機構

カスケード現象法において、現像に際して静電潜像にトナーが付着する機構に関しては次の各氏の研究がある。

- Sullivan^{33), 35)}
- Thourson³⁶⁾
- Donald³⁷⁾

要約するならば次の機構の総合化した形で行われるであろう。

- Contact Development
- Airborne Development
- Scavenger 作用

(トナーを放出したキャリアが再びトナーを捕かくする現象)

ブラシ現象が高速になると Airborne Development に Powder cloud Development が加わる。更にパイアス効果が働く。

2.1.8 トナーの帯電量と付着量の関係

トナー粒子の持つ電荷量の測定はすでに述べたが、粒子1個の真の電荷量の測定は困難である。

トナーとキャリアが相互に摩擦した時、キャリアの種類、湿度トナー濃度によってバラツキがある。再現性ある測定法を清宮³⁸⁾等が提案している。ここでは現像されたトナー層の表面電位よりトナーの帯電量³⁹⁾を求めた。トナー層の表面電位は感光層を通常の方法で現像した後、全面露光を行い、感光層の電位を消失させると得られる。トナー付着量 m とトナー層表面電位 V_t の測定結果は Fig. 22 の如く、両対数方眼紙にプロットするとトナー付着量が $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ より大きい範囲で傾きが2の直線となり、 V_t はトナー付着数 N の二乗に比例する。それ以下ではバラツキが大きくなり、トナー層を均一な厚さの層とみなすことができない。 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ は平均的大きさのトナーを一層に並べた時の量の半分である。

2.1.9 トナーの混合比と電荷量の関係

この測定データを Fig. 23 に示す。トナーとキャリアの混合比が小さい程、トナー電荷量が大きくなる。トナー量7%ではキャリアをトナーが完全に包み、10%では一部二重にトナーが包んでいる。

2.1.10 トナー粒径、電荷量と画質

実際にトナーは経済的な面から粒径と電荷量にバラツキがあり、トナー電荷量と粒径は画質に重要な影響を与える。Stover⁴⁰⁾ と Schoonover は横軸に電荷量/粒径の比をとり、縦軸にトナーの付着量をとってスペクトルを測定し、Fig. 24 の結果を得て、カスケード現象の画質を検討している。同様の結果を Lewis 等も得ている。また、最近ではマグネットブラシ現象法について多

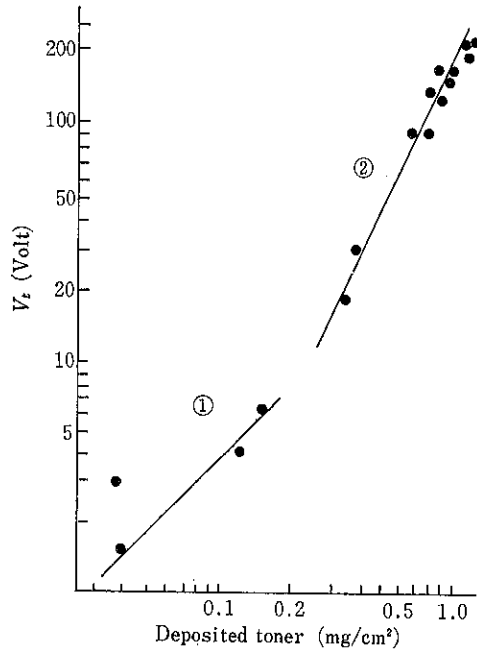


Fig. 22 トナー付着量とトナー電位の関係

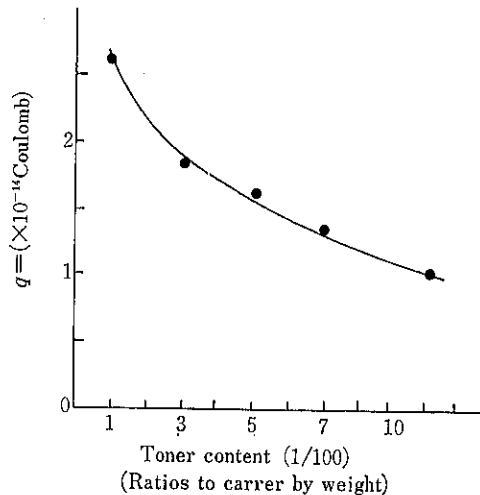


Fig. 23 トナー混合比とトナー荷量の関係

数の報告がある¹⁷⁾。

2.1.11 マグネットブラシの現像時の圧力とトナーの付着量の関係⁴¹⁾

スリープ型磁気ブラシ現像法で、現像時の圧力を変化させた時のトナーの付着量および感光体の表面電位の関係を Fig. 25, Fig. 26 に示す。

2.12.2 トナー転写と画像特性の関係

静電転写による画質変化は静電転写後、感光体から転

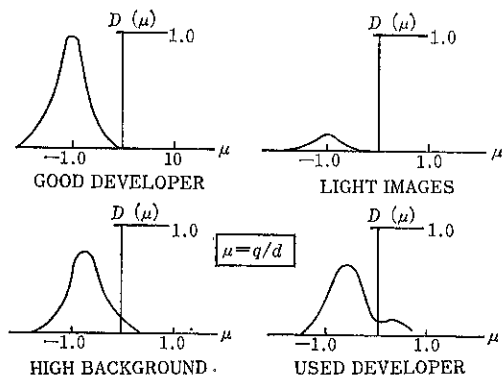


Fig. 24 電荷量/粒径とトナー付着量の関係

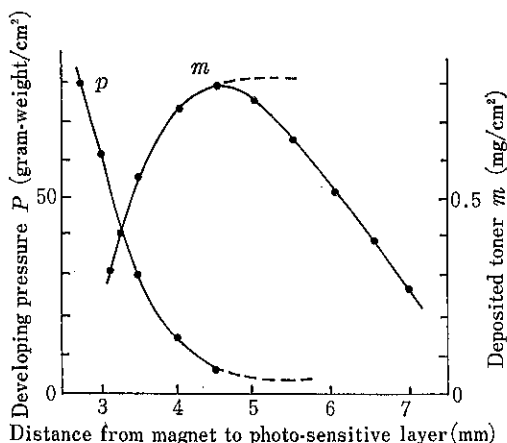


Fig. 25 付着トナー量、現像時圧力と磁石と感光層

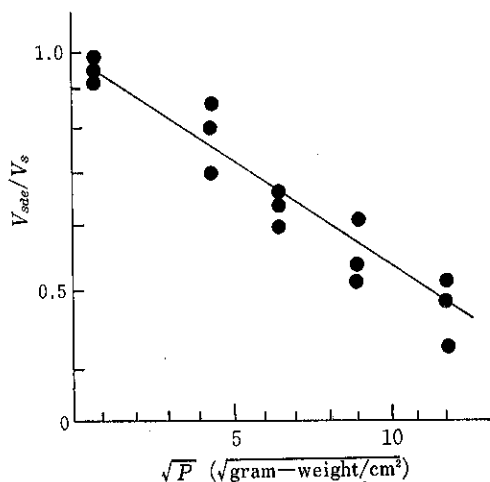


Fig. 26 現像時表面電位/初期表面電位と現像時圧力との関係

写紙に剥離するトナー粒子が多少移動する。これが解像力を低下する原因であるが、解像力で 40本/mm はある。一般に転写すれば画質は低下するが、非画像部のかぶりのうち微細トナーは転写しにくく、良好な方向⁽⁴²⁾を与える。即ち、転写により鋭い像となり画像境界部の外側で電界が逆転し、異符号トナーが付着して反転部は転写せずに感光体に残留する。従って、転写された画像は現像直後の画像より鋭い境界のものとなる。通常使用している $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ のトナー粒子では粒径が大きい程転写率は良好である。転写により得られる画像の諸調性はかなり忠実なものである。以上の事項から Comizzoli⁽⁴³⁾ は、転写は再現像と同様な効果を与えると述べている。また、Witte 等はエッジ部の現像された画像プロファイルは Fig. 27 の実線の如く不規則な凹凸であるが、転写により点線の如く滑らかな画像プロファイルになると報告している。

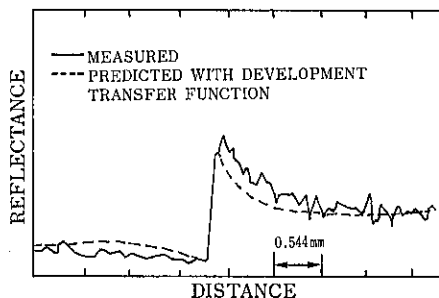


Fig. 27 現像直後画像プロファイル(実線)と転写後画像プロファイル(破線)

複写機の急速な普及に伴い、ユーザーに好まれる画質の適切な項目と数値での把握も行われている。即ち、心理的評価と物理的評価⁽⁴⁴⁾の両面から行われている。

2.3 画像特性に影響を与える要因

画像濃度が高いことは粉末現像の特長であるが、後述のかぶり濃度と共に画像特性を大きく左右する事項である。

現像濃度を決定する要因に次のことが挙げられる。

- (1) 感光体画像部における表面電位
- (2) 現像剤の性能
粒径・分布・形状・帯電量・トナー混合比・階調特性・環境・安定性・耐久性・転写性・定着性
- (3) 現像装置(トナー授受・補給因子)
感光体と現像剤の接触状況(形状・位置・角度・時間・循環方法)

トナー適性補給

現像電極

実用機としての可能な構成

2.3.1 画像濃度と感光体電位の関係

樽田³⁹⁾ら、長谷川⁴⁵⁾らの考えから要約すると、トナーの付着量と電位の関係を得ているので資料を参考にされたい。

上記以外にマグネトロローラーの転回速度を考慮した動的現象について、中島⁴⁶⁾、Schein⁴⁷⁾、岩佐⁴⁸⁾および長谷部⁴⁹⁾の研究がある。トナー濃度と付着量の関係は Fig. 28 に示すように N の値が増すと濃度 D は飽和に近くなる。

トナーの粒径および Fresh と Used の現像剤の差異は Fig. 29, Fig. 30 と変化する。

2.3.2 かぶり

かぶり濃度の発生は画質を降下させ、電子写真の場合、特に問題となる。かぶり濃度の増大は複写機材による諸因子の経時、環境変化等によるバランスくずれと感光体・現像剤の疲労等による本質の問題とに分類され、大別すると Table 13 のようになる。

以上のほかに純機械的因子の変化も伴う（光学系、照明系、帯電系がゴミ、オゾンおよびトナー等が付着し、特性劣化）。かぶりの測定法について渡辺⁵⁰⁾の報告を参照されたい。

2.3.3 解像度など

電子写真の場合は銀塩写真と異なり、文書複写が主体となるので、解像度よりは画像の鮮鋭度が問題となる。従って、“デフィニション (DF) (Definition)” なる表現が有効である。

文字画像等の細線再現性を問題とする場合、線コントラスト関数 $L(\omega)$ による表示は解像力より視覚的に近い値を与える。実用的な立場から解像力は市販複写機で

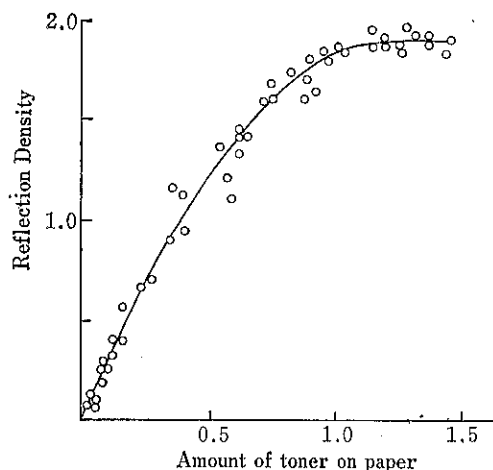


Fig. 28 トナー付着量と画像濃度の関係

は 5~10本/mm 程度である。Claus⁵¹⁾によると各種現像法による解像力は Table 13 のようになる。画像のマイクロフोटメーター走査曲線を Fig. 31 に示す。

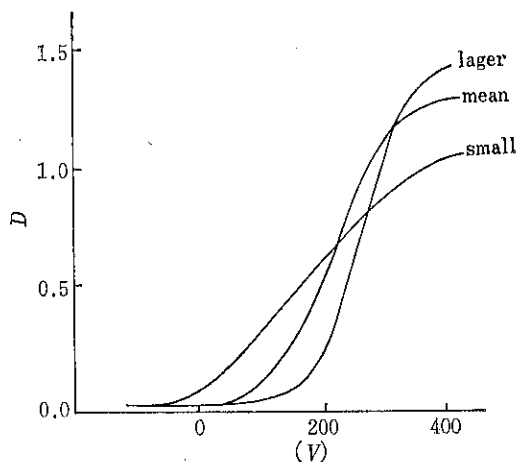


Fig. 29 トナー粒子の大きさと画像濃度の関係

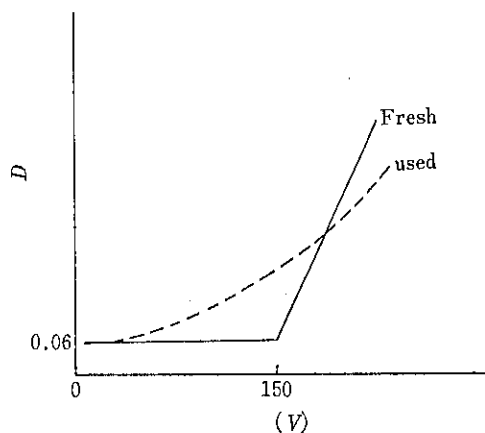


Fig. 30 新鮮トナーと使用したトナーの差

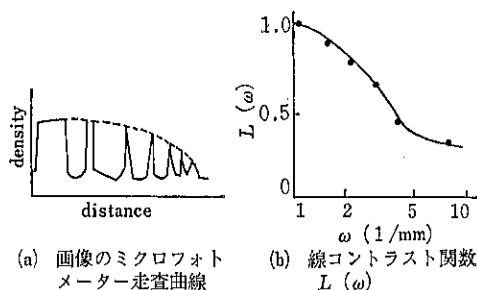


Fig. 31 電子写真画像のマイクロフोटメーター・トレースと線コントラスト関係 $L(\omega)$

Table 12 現像時にトナーにはたらく力

力の種類	大 き さ	式
静電力 (クーロン)	$F=q \cdot E$	5×10^{-4} ダイン
分 極 力	$F=2 \pi \epsilon_0 a^3 \left(\frac{K-1}{K+2} \right) \rho E^2$	5×10^{-5} ダイン
影 像 力	$F=\frac{K-1}{K+2} q^2 a / 16 \pi \epsilon_0 a^3$	5×10^{-7} ダイン
粘性力 (Drag Force)	$F=6 \pi \eta a V_t$	ここでは $V_t=3\text{m/sec}$ 空中終速度
重 力	$F=mg$	5×10^{-7} ダイン
機械的な力		衝撃力, かきとり力
キャリアーの保持力		10^{-5} ダイン

トナー粒子 $\epsilon=3.0$ $m=5 \times 10^{-10}\text{g}$
 $a=10\mu$ dia $q=5 \times 10^{-15}$ クーロン

Table 13 かぶり濃度の影響

	対 象 項 目	現 像 項 目
1	感光体に基因する因子	画像部電位低下, 非画像部残留電位増大, 静電コントラスト不足, 材料の局部不均一
2	現像剤に基因する因子	トナーの混合比の不適性, 粒径分布の変化, 荷電量の変化
3	現像装置に基因する因子	トナー授受装置条件の変化 トナー補給循環の変化

Table 14 現像法と解像力の関係

現 像 法	用いたトナー粒径	解像力 / 本 / mm
カスケードおよびマグネット ブラシ法	10~20 μ	15
	5~10 μ	40
液体現像 Powder Cloud	0.5~5 μ	80~200
コロイド	0.1 μ	200~600

2.3.4 諧調再現性

Dahlquist⁵²⁾によると画像においてガンマ (γ) と画像濃度 (D) は飽和画像濃度 ($D_{\max}$) とすると次式で表現できる。

$$D=D_{\max}(1-10^{-\gamma m})$$

m : トナーの付着量

一般にトナーの帯電量が増すと γ が小さくなり, 諧調再現性が向上する。また, トナー径が増すと γ が大きくなり諧調再現性は低下する。

2.3.5 アクセスタイム

現像時間と生成画像濃度との間には次の関係がある。

$$D=D_{\max}[1-\exp(1-t/\tau)]$$

τ : 時定数

この時定数はトナーの移動時定数 (液体現像剤の場合

は拡散の時定数) と補給時定数の2種類からなる。前者は約 100msec 以下であって, 電界によるトナー粒子の電気的な移動である。後者は液体現像における拡散によるトナーの移動であり, 粉体現像の場合では機械的な攪拌によるアジテーションである。

市販の複写機の場合はそれぞれ次の値を持つ。

湿式現像: 0.2~1.5 秒

乾式現像

マグネットブラシ現像: 0.04 秒

カスケード現像: 0.1~1 秒

従って, マグネットブラシ現像は高速現像に適することがわかる。

2.3.6 雑音 (ノイズ)

電子写真記録において不要なシグナル (雑音) が発生

し、画質を低下させることがありその原因には次のものがある。

- (1) 感光体の電位特性不均一
- (2) 露光の不均一
- (3) 現像剤の現像特性分布の不均一
- (4) 感光体・現像剤の経時変化
- (5) 環境変化による感光体・現像剤の特性変化
- (6) その他

雑音に関しては Neugebauer⁵³⁾, Dryden⁵⁴⁾, Dooley⁵⁵⁾の研究がある。そして、雑音は M. T. F. (modulation transfer function) および自己相関関数で処理するのがよい。また、粒状性はマイクロデシメートル・トレースから自己相関関数的取扱が必要である。

2.3.7 M. T. F. の実測例

Fig. 32 にキャノン NPL7 (液現転写) の伝送系、Fig. 33 に M. T. F.⁵⁶⁾ を示した。

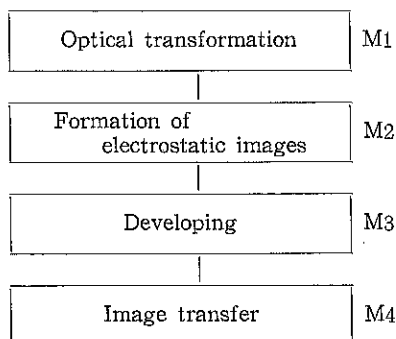


Fig. 32 Black diagram of NP trasmission system

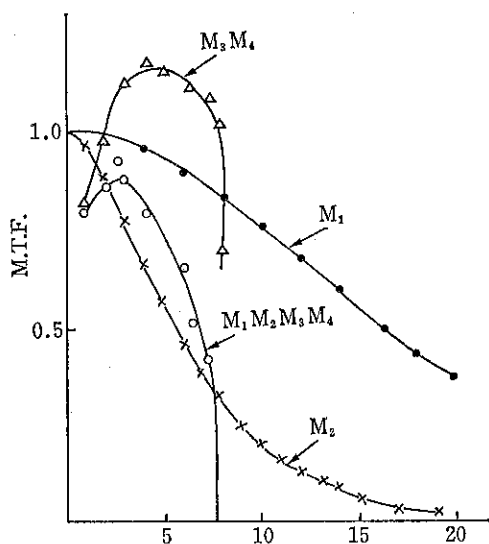


Fig. 33 Modulation Transers Function in NP-L7

画像鮮鋭度を支配するものは現像工程にあると言われている。

解像力として実用上要求されるのは 5.6~6.3 本/mm と言われている。電子写真においてはこれに相当する M. T. F. は 0.5~1.0 の範囲に入る。

Witte⁵⁷⁾の研究では、マグネットブラシ現像法で M. T. F. 測定の結果では 1~2 サイクル/mm で M. T. F. は最大となり、10 サイクル/mm 以上になると急激に低下すると言われている。

2.4 物理的性質

平均粒径は通常 10~15 μ m のものが殆どであり、分布としては 5 μ m~35 μ m にわたり、細か過ぎるトナーは地かぶりを生じるが、小粒径トナーは解像力が良く、粗目のトナーは転写効率が良い。30 μ m を超えると画像劣化を生ずる。また、最近は高画質が叫ばれ、平均粒径が 10 μ m 以下のトナーが採用されつつある。

2.4.2 粒子球状

潜像へのトナー供給、凝集、キャリア混和性などと深い関係がある。特に重合製造法の球形トナーの採用が叫ばれている。

2.5 熱的性質

軟化点、比熱、熱伝導率、接着性、ぬれ性、定着強度、定着温度、融点、熔融温度等がトナーの定着、クリーニング性に影響がある。

2.6 現像材料に対する考え方

現像剤に要求される特性は感光体、現像方式と装置、クリーニング法および、定着方式等電子写真プロセス工程と密接な関連がある。現像剤(トナー/キャリア)として対象となる基礎的特性の項目として

- (1) 電気的特性
極性、摩擦帯電性、電気抵抗、誘電率、仕事関数
- (2) 物理的特性
粒子形、粒度分布、粒径、流動性、比重、粉碎性
- (3) 熱的特性
軟化点、融点、溶解粘度、比熱、熱伝導率
- (4) 表面化学特性
臨界面張力、ぬれ性、接着性、比表面積

以上の基礎特性は電子写真プロセスの差異により、複雑に作用しあうので、最終的には適当なチャートを使用して、実際に近い試験機で画像出しを行い、検討している。

代表的試験特性として、次の如くである。

- (1) 画像濃度
- (2) 諧調性

- (3) 地かぶり
- (4) 定着性
- (5) オフセット性
- (6) 解像力
- (7) 光沢
- (8) 耐刷性
- (9) 環境変化依存性

トナーの基本的組成

トナーの一般的組成および成分は次の如くである。

- ・熱可塑性樹脂 80～90
- ・着色性 5～15
- ・荷電調整剤 0～5
- ・クリーニング剤 0～1

3. む す び

以上、電子写真現像剤のトナーの帯電性と設計の考え方について述べてきた。結論として、トナー材料個々の物質特性について開発評価を行うことにより、電子写真現像剤としてのトナーの適否を評価するに充分な方法は開発されていない。実機に近い試験機を用いて画像出しを行う試験方法と併用して、評価を行っているのが実状である。個々の物質特性を評価することにより、トナーの適否が判断できる評価方法の出現を望む。最後に、最近のトナーに要求される将来展望¹⁰⁾は次の如くである。

1. 低エネルギー定着用トナー（圧力定着トナーを含む）
2. 重合法球形トナー
3. 非帯電制御剤トナー
4. 高画質小粒形トナー
5. 高画質ルカフラートナー

引 用 文 献

- 1) 三橋康夫：電子写真学会・静電気学会ジョイントセミナー1990年1月 p. 20～34.
- 2) 渡辺彰：第15回電子写真学会講習会資料（1983年6月）.
- 3) 村田雄司：応用物理, **53**, [9], 761 (1984).
- 4) N. Kutsuwada & Y. Nakamura, J. Imaging Technology **15**, 1, 1 (1989).
- 5) 村田雄司：電子写真学会・静電気学会ジョイントセミナー1990年1月 p. 3～10.
- 6) 高橋恭介等，電子写真学会第57回研究討論会予稿集 p. 90.
- 7) 土田等：工業化学雑誌**68**, 1978 (1966).
- 8) H. W. Gibson : J. Am. Chem. Soc., **97**, 3832 (1975).
- 9) J. M. O'Reilly, P. E. Erhart. 2nd Int. Conf. On Electrophotography, 95 (1974).
- 10) 小口寿彦，玉谷正昭：静電気学会誌**7**, [5], 292 (1983).
- 11) 河辺邦康：電子写真学会・静電気学会ジョイントセミナー1990年1月 p. 46～51.
- 12) 福本博：続・微粒子設計工学粉体と工業社昭和63年11月 p. 223～230.
- 13) 安西光利，山鹿博義：電子写真・静電気学会ジョイントセミナー1990年1月 p. 35～45.
- 14) 新村勲，鈴鹿進：静電気学会誌**12**, [3] 223～229 (1988).
- 15) 栗田隆治：電子写真学会・静電気学会ジョイントセミナー1990年1月 p. 52～67.
- 16) 彼谷憲美：電子写真学会1990年第1回粉体研究会資料 p. 1～11.
- 17) 轡田，中村，西宮：最新電子写真プロセス技術ソフト技研出版（1989）p. 416～454.
- 18) 栗田隆治：第11回電子写真学会講習会資料（1981年6月）.
- 19) 藤江嗣五，中野祥一：日本接着協会誌**13**, [12] p. 29～39 (1987).
- 20) 安田普一郎：第18回電子写真講習会資料（1984）p. 61.
- 21) 今修二，花井節：電子写真学会誌**21**, [3] p. 4 (1983).
- 22) 太田三徳，山川剛一，渡辺光治，友野信，清宮電文：第37回電子写真学会研究討論会予稿（1976）p. 6.
- 23) 斉藤省吾：イメージング**13**, 2 (1974).
- 24) 奥山哲生，戸村真也，上原勤：第51回電子写真学会研究討論会予稿（1983）p. 82.
- 25) 青木恂二郎：ポリマーダイジェスト **37**(1), 61 (1985).
- 26) 池田五男：色材協会誌**50**(9), 515 (1977).
- 27) 中村孝一監修，トナー材料の開発・実用化。（1985）p. 47～75.
- 28) 唐木田健一，松井乃理恵，岡孝造：第60回電子写真学会研究討論会（1987）12月 p. 1～6.
- 29) 白本重幸：第18回電子写真講習会資料（1981）6月.
- 30) P. B. Thompson : ICC Conference 1983, Feb.
- 31) 官川修宏：第18回電子写真学会講習会資料.
- 32) H. E. J. Neugebauer : Appl. Opt., **3**, 385 (1964).
- 33) R. M. Schaffert : Photo, Sci., **6**, 197 (1962).
- 34) F. W. Schmidlin : IEEE. Trans. Elect. ED-9 **4**, 448 (1972).
- 35) W. A. Sullivan, et al : IEEE. Trans, Dev. ED-9

- 4, 448 (1972).
- 36) T. L. Thourson : IEEE., 4, 495 (1972).
- 37) D. K. Donald, et al., : Photo Sci. Eng. 14, 36 (1970).
- 38) 清宮, 三橋 : 電子写真7, 1, 31 (1966).
- 39) 榊田, 安藤 : 応用物理395, 406 (1970).
- 40) R. W. Stover, et al. : Ann Conf, Photo, Sci, Eng., SPSE, (1969).
- 41) 榊田 : 電子写真10, [3], 23 (1971).
- 42) J. G. Witt & J. F. Szczepanic : J. Appl. Phys., 2, 52 (1978).
- 43) R. B. Comizzoolie, et al., : RCA Review., 33, 406 (1972).
- 44) 加納, 早川 : 第13回画像工学コンファレンス, 予稿集 (1983) p. 11.
- 45) 長谷川, 杉原, 西川 : 電子写真6, [3], 9 (1969).
- 46) 中島等 : 電子写真学会誌19, [2], 52 (1981).
- 47) L. B. Schein : Photo. Sci. Eng., 19, 255 (1975).
- 48) 岩佐等 : 第52回電子写真研究討論会予稿集 (1983) p. 91.
- 49) 長谷部 : 第17回電子写真学会講習会資料 (1984) p. 42.
- 50) 渡部, 百瀬 : トリケップス資料22 (1984).
- 51) C. J. Claus : SPSE. 2nd Symposium of Unconventional Photo System (1967).
- 52) J. A. Dalquist et al. : J. Appl. Phys., 40, [7], 3026 (1969).
- 53) H. E. J. Neugebauer : Appl. Opt. Supplement, 3, 130 (1969).
- 54) V. W. Dryden : Electrophotography Second International Conference (SPSE), (1974) p. 181.
- 55) R. P. Dooluy : J. Appl. Photo, Engu., 5, 4 (1979).
- 56) 谷川, 田森, 根岸 : 電子写真 14, [2] 18 (1975)
- 57) J. C. Witte, J. F. Szczepacni : J. Appl. Phys., 2, 52 (1978).

(108頁のつづき)

【参考文献及び引用文献】

- 1) D Dimos et al., Phys. Rev. B, [41], 4038 (1990)
- 2) H. Kumakura et al., Appl. Phys. Lett., [51], 1557 (1987)
- 3) M. Murakami et al., JJAP, [28], L1125 (1989)
- 4) H. Fujimoto et al., Proc. ISS '89, 285 (1990)
- 5) 若井, セラミックス, [22], 844 (1987)
- 6) H. Adachi et al., JJAP, [27], L1883 (1988)
- 7) M. Kanai et al., Appl. Phys. Lett., [54], 1802 (1989) 他
- 8) K. Terashima et al., Appl. Phys. Lett., [52], 1274 (1988)
- 9) K. Kaneko et al., JJAP, [26], L734 (1987)
- 10) S. Hirano et al., Chem. Lett., 665 (1988)
- 11) H. Horowitz et al., Science, [243], 66 (1989)
- 12) 村上他, 粉体及び粉末冶金, [37], 134 (1990)
- 13) S. Sakka et al., セラミックス論文誌, [96], 468 (1988)
- 14) 増田他, 粉体及び粉末冶金, [36], 501 (1989)
- 15) 淡野他, セラミックス論文誌, [96], 426 (1988) 他
- 16) T. Kodas et al., Appl. Phys. Lett., [52], 1622 (1988)
- 17) 奥山他, 粉体工学会誌, [26], 146 (1989)
- 18) M. Awano et al., Chem. Lett., 43 (1989) 他
- 19) M. Awano et al., Proc. ISS '89, 393 (1990)
- 20) 内藤他, 粉体及び粉末冶金, [37], 131 (1990)
- 21) S. Dou et al., Jour. Am. Ceram., [71], C329 (1988)
- 22) Y. Yamada et al., JJAP, [27], L802 (1988)
- 23) 山田他, 第36回応用物理学講演会 2a-PC-2 (1989)
- 24) M. Awano et al., JJAP, [29], L254 (1990)
- 25) S. Jin et al., Appl. Phys. Lett., [56], 1287 (1990)
- 26) 井上, 金属学会会報, [29], 28 (1990)
- 27) Y. Matsumoto et al., Appl. Phys., [56], 1585 (1990)
- 28) K. Nishio et al., Proc. ISS '89, 873 (1990)

粉体複合化におけるマイクロカプセル化技術

中原 佳子*
Yoshiko Nakahara

1. はじめに

マイクロカプセルは無機質・有機質から成る微小な容器の中に種々の液体・固体を封じ込んだミクロな複合材料である。複合材料と定義付けられるのは、マイクロカプセル化によって芯物質、壁材が持っている以上の機能が発現するからである。マイクロカプセルはその壁材（皮膜物質）が高分子物質（ゼラチン、ポリメチルメタクリレート、ナイロン、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマーなど）、または無機物質（シリカ、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化鉄など）からなるが、これまでに実用化されているマイクロカプセルのほとんどは高分子物質を壁材にしたものである。無機物質を壁材とする場合には、無機質の膜を形成する必要があるが、その調製方法としてスパッタリングや真空蒸着法などの気相法、原料物質を融解した後、融解物質を噴霧させる方法、あるいは微細粒子と膨張剤との混合物を高温加熱する方法などによりガラス膜を形成する方法である。これらは製造時に高温加熱や真空過程を経由するため液体、気体状物質はもちろんのこと熱分解性物質には適用することが出来ないため、マイクロカプセルとしてはごく限られた用途しかなかった。無機質マイクロカプセルの研究が遅れていたのはそのためである。

約15年前に、小石らによって摩擦帯電効果を用いた無機質マイクロカプセル化法が提案され、また、宮田、中原によってエマルションを用いる無機質中空球形粒子の調製方法である「界面反応法」が発明されてから、無機物質の長所を活用した無機質マイクロカプセルの研究・開発が盛んになってきている。ここでは、無機質マイクロカプセルの調製例と、それによって新たに発現した機能を紹介し、またそのメカニズムについて考察すると共に、

そのナノ構造制御の可能性について述べる。

2. 無機質マイクロカプセル化法

マイクロカプセル化とは顕微鏡的微小カプセルで物を被覆するためのプロセスである。その調製方法は、原理的には¹⁾、化学的方法（界面重合法、不溶化反応法）、物理化学的方法（相分離法、界面沈殿法）、物理的方法（噴霧乾燥法、流動床法）に大別できるが、その調製の手順²⁾としては基本的には

- ① 分散媒中に芯物質を微粒子状に分散する。
- ② この系中に壁膜となる物質を導入する。
- ③ 壁膜物質を芯物質粒子の周囲に集合、沈積、包囲させカプセル壁を形成させる。
- ④ 化学的あるいは物理的にこれを強化し安定な膜（壁）を形成させる。

調製方法は内包すべき芯物質の種類、性質、マイクロカプセルの用途、これに適合する壁材料などによって選択される。

無機質マイクロカプセルには、芯物質とそのカプセル化方法によって、Fig. 1に示される3つのタイプが存在

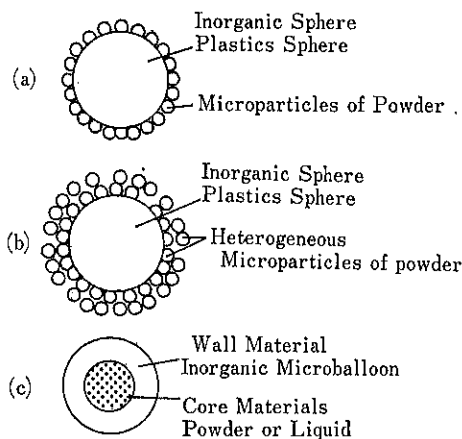


Fig. 1 The model of inorganic microcapsule

*工業技術院 大阪工業技術試験所機能応用化学部
(〒563 大阪府池田市緑丘1-8-31)

Tel. (0727) 51-8351

する。

- (a) 芯物質の表面に無機粉体微粒子が物理的または物理化学的に強力に付着して、微粒子同士が密着して、連続膜状に芯物質を覆っているマイクロカプセル。
- (b) 芯物質を包囲する異種成分の微粒子が多重構造を形成しているマイクロカプセル
- (c) 芯物質を高分子膜と同一状態のシームレス構造を呈している無機質の膜が包囲している。

この無機質(壁)マイクロカプセルの調製法³⁾として(a), (b)については、粉床法、トポ化学反応またはメカノケミカル反応といった付着を利用する方法、および化学的に芯物質表面で沈殿反応を行い、表面に微粒子状物質を沈積させる方法が挙げられる、また、(c)の場合は以下で紹介する「界面反応法」(含浸法、懸濁法、複合エマルジョン法)のみがある。

3. 界面反応法(化学反応)を用いた無機質マイクロカプセルの調製⁴⁾

3.1 無機質中空・多孔質球形粒子の調製

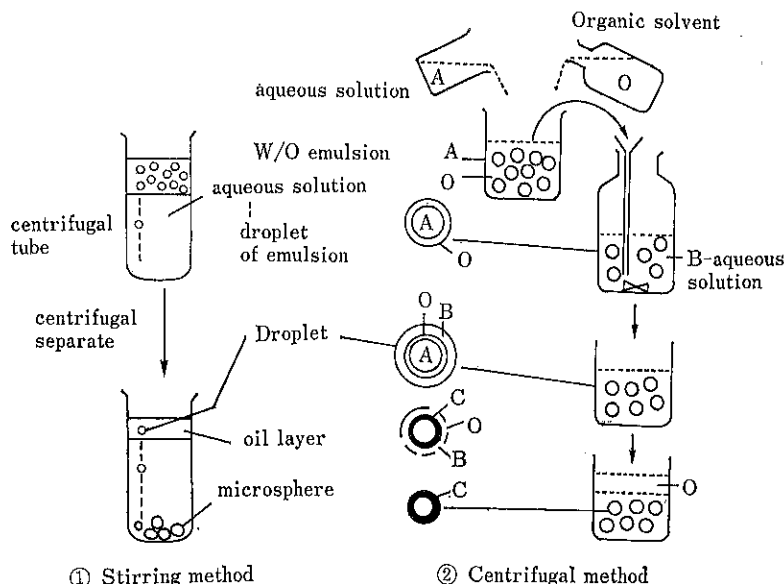


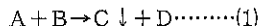
Fig. 2 The schematic illustration of formation of the inorganic micro-sphere by the interfacial reaction method.

3.2 無機質マイクロカプセル化法

界面反応法による無機質マイクロカプセル化の原理をFig. 3に模式化して示す。

①含浸法：無機質・中空・多孔質・球形粒子をあらかじめ調製しておき、その中空部分に芯物質(液状の)を

「界面反応法」は、通常の水溶液中で進行する無機化学反応(1)において。



A, Bの化合物のうちどちらか一方の水溶液を有機溶媒と混合し、W/O型(油中水滴型)エマルジョンを調製したのち、他方の化合物水溶液中に注入して反応させて沈殿生成を行なうと球形粒子が生成することが中原、宮田により見いだされ「界面反応」と名付けられた。界面反応法による球形粒子の調製は、Fig. 2に示す2種の手法で行う。

①攪はん反応法(液滴上昇法)：調製したエマルジョンを一方の反応水溶液層底部から注入して沈殿生成を行う。

②遠心力反応法(液滴降下法)：遠心沈降管に反応に関与する一方の水溶液を入れ、その上部にW/O型エマルジョンを静かに流し入れたのち、遠心分離機にかけてエマルジョン液滴を降下させながら液滴と一方の水溶液との間の沈殿生成反応を液滴界面で進行させるものである。

注入したり、あるいはこの中空粒子を反応容器として、内部で別の化学反応を行って芯物質を合成するなどしてマイクロカプセルを調製する。

②懸濁法：芯物質とすべき粉体をカプセル壁材の原料水溶液(例えば水ガラス)中に懸濁させ、この懸濁液と界面活性剤ベンゼン溶液とからW/O型エマルジョンを

調製し、他方の原料塩水溶液（例えば塩化カルシウム）と反応させると、粉体を内包した無機質壁（この場合ケイ酸カルシウム）マイクロカプセルができる。

③複合エマルジョン法：②の粉体の代りに油または油溶液を用いてW/O型エマルジョンとした後、(O/W)/O型エマルジョンを経て界面反応で調製される。

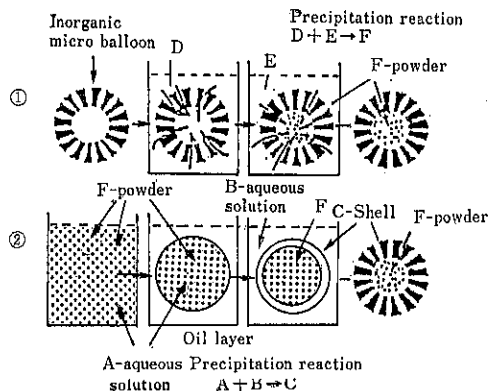


Fig. 3 Schematic illustration of process of the inorganic-microencapsulation.

- ① Impregnating method
- ② Suspending method

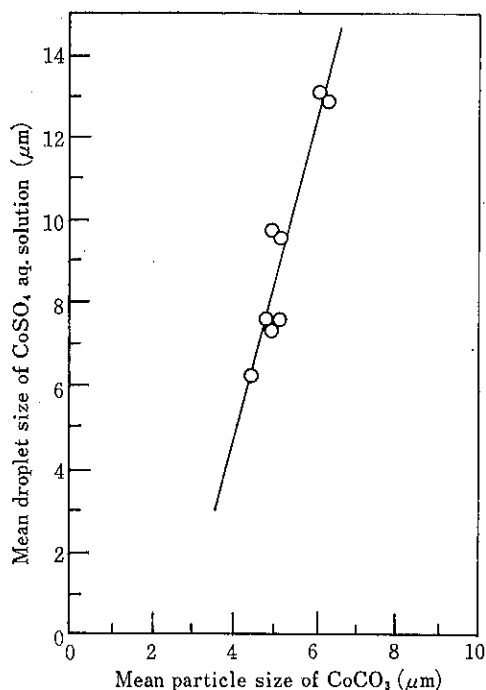


Fig. 4 The relation between mean particle size of CoCO_3 powder and droplet size of CoSO_4 aq. solution in emulsion.

3.3 マイクロカプセルの物性制御

3.3.1 球形化と粒子径

界面反応によれば芯物質はその形態に関係なくすべて球形のマイクロカプセルにすることができる。また、W/O型エマルジョン中の水溶液液滴の大きさと生成する球形粒子との間には Fig. 4 に示す対応関係が存在するので、液滴の大きさを変えることによってマイクロカプセルの大きさをコントロールすることができる。液滴径を調整する手段として ①界面活性剤の種類、②界面活性剤の濃度、③W/Oの比率、④乳化機の回転速度がある。

3.3.2 中空度

調製された粒子のSEM写真から粒子が中空であることが確認された。この中空度はW/O型エマルジョンの液滴径と生成粉体粒子の粒子径との対応関係、粉末X線回折によって求めた結晶子の大きさ、及びガス吸着等温線から求めた飽和吸着量の値等から、例えば平均粒子半径 $3.2\mu\text{m}$ の CoCO_3 中空・球形粒子の殻の厚さは約 $0.9\mu\text{m}$ 、空隙率54.0%であることが計算された。また、エマルジョンの液滴径を一定とし水溶液濃度を変えることによって、カプセル壁の厚さを制御することも可能である。

3.3.3 多孔質化及び細孔制御

界面反応法を用いて調製された無機質球形粒子は粒子径に比べて著しく大きい比表面積をもっている。これは粒子表面に多数の細孔が存在することを意味している。この細孔は以下の方法で制御することができる。

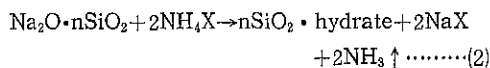
(1) 熱処理による細孔調整

界面反応法によって調製された金属酸化物や金属炭酸塩からなる球形粒子は、熱処理を行うことによって細孔分布および比表面積に著しい変化が見られる。たとえば炭酸コバルト球形粒子は、熱処理することにより、粒子形態を球形に保持したまま酸化コバルトへと結晶転移し、また、表面の細孔状態が著しく変化することが観察された⁵⁾。(Fig. 5)

(2) シリカ粒子生成における水ガラスの組成と細孔⁶⁾

界面反応法で生成した球形・中空粒子の外殻に存在している細孔は、粒子の中心部および殻部分に生成した副生物および水の離脱によって形成されるものと考えられる。

シリカの生成反応は(2)式のように進行するので、その細孔量は離脱する Na_2O 量に対応することが予測される。



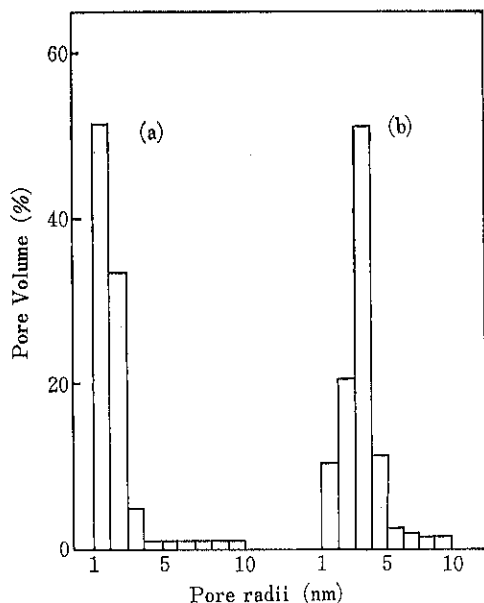


Fig. 5 Pore volume distribution of the cobalt carbonate sample (a) and the heat-treated sample (b)

換言すれば、一定の大きさの液滴中に存在する Na_2O と SiO_2 の分子の数を調節することによって生成するシリカ球形粒子の細孔量はコントロールできる (Fig. 6). シリカ調製の原料であるケイ酸ナトリウム水溶液 (水ガラス) には $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ の組成比の違ったものがあるのでこれらを用いて比表面積や細孔量の異なるシリカ球形粒子を調製することができた。

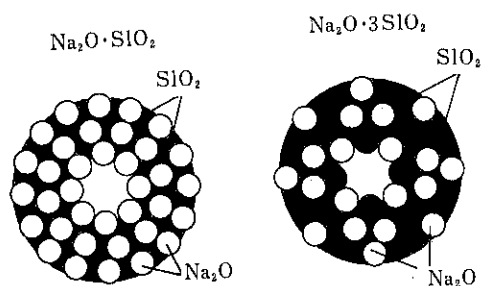


Fig. 6 Schematic illustration of formation of the silica microsphere in the interfacial reaction method.

(3) 原料塩の種類と生成粒子の細孔量

原料塩濃度により生成粒子の細孔量を変化させることもできる。例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液— n -ヘキサン系のW/O型エマルジョンに対して、沈殿剤として硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウムを用いて調製した水和シリカ球形粒子ではその表面

の細孔径分布に著しい差が認められた。

4. 無機質マイクロカプセル化による複合化・機能化効果

無機質マイクロカプセル化によって①多種・多様な形態の微粒子を球形化、②粒子の大きさの調整、③表面の改質、④材料の多孔質化、⑤異種物質の同時保存、同時使用、⑥保護機能の付加、⑦芯物質の外部への徐放性機能の付加、⑧有毒、有害物質の毒性の低減化など新しい機能が発現する、以下においては無機質マイクロカプセル化によってもたらされる主な性質を述べると共にその応用例を紹介する。

4.1 球形化等の形態調整

粉体粒子を微小球形化することは、充填率の向上、カサ比重の低下、複合材料・成型焼結体の強度増加などをもたらすために、その活用が種々の分野で考えられる。高速液体クロマトグラフィー用充填剤⁷⁾や、滑らかさを求めた化粧料としての利用が期待されている。

4.2 表面の親油性と分散性

顔料の表面は、マイクロカプセル化によってその壁材の性質に改質されることが、分散系の性質を大きく支配するゼータ電位が異なった芯物質であっても、壁材のそれに近づくことによって明らかにされた。(Fig. 8)⁸⁾

4.3 徐放機能

4.3.1 水中への放出制御

マイクロカプセル化の目的の一つは、芯物質の環境中 (外部) への放出制御 (コントロール・リリース) である。壁材 (シリカ又はケイ酸カルシウム) の細孔分布を調製条件によって変えた酸化銅含有シリカマイクロカプセル中の酸化銅の溶出速度とマイクロカプセル中の酸化銅の溶出速度とマイクロカプセル壁の細孔分布との間には高い相関性が認められた⁹⁾。

4.3.2 マイクロカプセル化殺虫剤の持続効果

シリカ多孔質・中空・球形粒子を用いて有機リン剤含有シリカマイクロカプセルを調製し、シロアリ防除剤¹⁰⁾、及び殺虫塗料¹¹⁾として徐放性、効果持続性値の評価を①耐候試験、②生物効果 (室内) 試験、③生物効果 (野外) 試験によって行った。その結果、芯物質となる有機リン剤と壁材料との組合せ方によって、長短はあるが、マイクロカプセル化による残効性延長の効果が認められた。

4.4 顔料のマイクロカプセル化効果

透明な無機質のマイクロカプセル中に着色材である顔料

を単品あるいは複数種類閉じ込めて、色ムラや色か分れない複合顔料を調製することができる¹¹⁾。マイクロカプセルの中空部分は容積率で50%程度であるため、体質顔料と50対50の混合顔料となる。それによって、混合しにくい色材同士を1つの粒子にすることができるため、調色が自由に制御できるというメリットであるが、さらに、マイクロカプセル壁の表面改質も可能である上に、球形であることによる流動性の向上、カプセル材による表面被覆が耐熱・耐水・耐薬品性、耐候性の向上をもたらすことも明らかにされている。

例えば、含浸法によって調製したケイ酸カルシウム壁マイクロカプセル化黄鉛¹²⁾と、非マイクロカプセル黄鉛との色彩特性の耐候試験による変化について調べた結果を以下に紹介する。

色の表示を色相、明度、彩度の三属性に分けて Table 1 に示す。ここで、明度は L^* 、また色相と彩度を表す

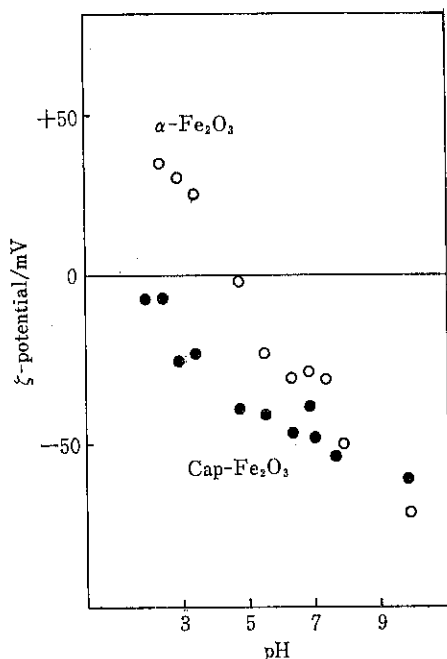


Fig. 7 ζ -potential of α - Fe_2O_3 and Cap- α - Fe_2O_3 in KCl ag Solution.

色度 a^* , b^* はそれぞれ色の方向を示し、 a^* は赤—緑方向、 b^* は黄—青方向を表わす。Fig. 7 にこれらの概念を表わしている表色系立体図を示す。

沈殿生成試料とマイクロカプセル化試料との差は結晶構造が異なること、及び色が薄いことである。これは、60%含まれている無色のケイ酸カルシウムによって色が薄められていることに起因すると考えられる。70日間暴露試験によって両試料共に変化が認められるが、マイクロカプセル化試料は、 L^* , a^* , b^* の各値において非マイクロカプセル化試料よりも変化量は少なく、黄鉛はケイ酸カルシウム壁マイクロカプセル化することにより耐候性を改善することができることが実証された。

4.5 吸着性の改善

比表面積の小さい材料は、多孔性物質を壁材として用いてマイクロカプセル化することにより、大表面積で吸着特性の優れた複合材料とすることができる。さらに、マイクロカプセル化することにより細孔構造が変化し、芯および壁のそれぞれの材料特性から予測される以上に高い吸着性能が発現することが見出されている。

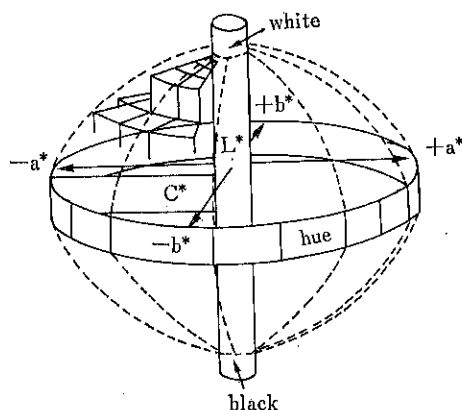


Fig. 8 The model of a color space.

L^* : lightness
 $+a^*$: red $-a^*$: green
 $+b^*$: yellow $-b^*$: blue
 c^* : saturation

Table 1 Color properties of microncapsulated cheome-yellow and unencapsulated one.

	Initial			After Weathering Test (for 70 Days)					
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
Microencapsulated Chrome-yellow	66.68	-3.38	40.40	60.66	-2.19	31.09	-6.02	1.19	-9.31
Unencapsulated Chrome-yellow	67.72	18.45	44.93	55.38	12.47	34.37	-12.34	-5.98	-10.56

例えば, Fig. 9¹³⁾に示す活性炭, 酸化チタン, α -酸化鉄およびそれらを芯物質とするシリカマイクロカプセルへのアンモニア吸着量は, マイクロカプセル化によって比表面積が増大する以上に増加していることが認められる. この無機質マイクロカプセル化による単位表面積当たりのアンモニア吸着量の著しい増加は, マイクロカプセル化に伴い, 細孔構造の変化と, その細孔内部におけるアンモニアの分子状態の変化に起因しているものと考えられるが, それを裏づけるためにはデータが不足しており, さらに検討が必要である.

Sample	Sp. Surface Area/m ² ·g ⁻¹	NH ₃ Weight Adsorbed / 10 ⁻¹ mg·m ⁻²		
		1	2	3
Silica No.333 P-1	505.6			
Silica No.475	454.2			
Active Carbon AC-160	1480			
AC-180	1417			
AC-200	1491			
AC-220	1356			
TiO ₂ JR	6.979			
Cap-TiO ₂ No.3132	160.6			
Cap-TiO ₂ No.3133	272.9			
Cap- α -Fe ₂ O ₃	311.7			
α -Fe ₂ O ₃	7.956			
SiO ₂ JRC-4	524.2			

Fig. 9 Amount of NH₃ adsorbed on samples.

5. ま と め

約20年前に“マイクロカプセル”が紹介された当時, 製品化されている唯一のものが NCR 社のノーカーボン複写紙であり, また研究分野のほとんどが医薬品関係であった. その後, マイクロカプセルに関する研究が盛ん

に行われた結果, 大量生産が困難であり, 製造コストが高いといった欠点も次第に克服された. さらに無機質マイクロカプセルの出現に及んで, マイクロカプセルは新しい高機能複合粉体材料として, 地球規模の環境保全やまた産業プロセス制御のための格好な素材としてさらにインテリジェントマテリアルとしてその発展が期待されている.

参 考 文 献

- 1) 近藤保, 小石真純, “マイクロカプセル”, 三共出版 (1977)
- 2) 日本化学会編, 化学と工業, 20, No. 10, (1969)
- 3) 材料技術研究協会編 “複合材料と界面”, 総合技術出版, p. 200 (1986)
- 4) 宮田謙一, 中原佳子, 日化, 1976, 727; 日本特許第1184016号
- 5) 中原佳子, 宮田謙一, 色材, 49, 349 (1976)
- 6) 中原佳子ほか, 色材, 61, 488 (1988)
- 7) 中原佳子, 宮田謙一, 日本特許第1458257号 (1987)
- 8) 中原佳子, 中村とし子, 中原藤也, “1986年度色材研究発表会講演要旨集”, p. 88.
- 9) 工業技術院産業公害調整官編, “昭和58, 59, 60年度公害特別研究報告集”, 88 (1984), 85 (1984), 76 (1986)
- 10) 中原佳子, 蔭山博之, 中原藤也, 土井幸夫, 大工試季報, 40, 178 (1989)
- 11) 中原佳子, 水口正昭, 中原藤也, “1988年度色材研究発表会講演要旨集”, p. 98.
- 12) 中原佳子, 増田道広, 中原藤也, 大工試季報, 41, 16 (1990)
- 13) 中原佳子, 村上幸夫, 坪田年, “昭和63年度公害特別研究報告集”, 41-I (1989)

グルコマンナンの特性とその利用

高 坂 彬 夫*

Ayao Takasaka

1. はじめに

こんにゃく¹⁾⁻⁶⁾はサトイモ科の多年生植物 (Amorphophallus Konjac) で、原産地はインドまたはスリランカあたりといわれている。東南アジアや中国の奥地には今でも野生のものが存在する。こんにゃくが我が国に何時渡来したかについての詳細は不明であるが、サトイモなどと一緒に数千年前の縄文時代に伝えられたという説がある。

我が国で最初にこんにゃくのことが記載されている文献は、平安時代に源順が著述した「和名類聚抄」である。その当時すでに、蒟蒻または和名で古邇夜久が知られており、灰汁処理することにより食用としての道が開かれていた。この文献をもとに、こんにゃくは仏教伝来とともに中国から渡来したとも考えられる。こんにゃくは当時医療用および間食用として僧侶間で珍重されていた。

鎌倉時代の学僧玄恵の1330年の著作「庭訓往来」には、こんにゃくをたれ味噌で煮たものを糟鶏と呼び、間食用と記されている。これがおでんの始まりである。

室町時代には、奈良に「蒟蒻座」が設けられた。こんにゃく食は僧侶から公家、武家社会を経て次第に民衆に広がっていった。

江戸時代になると、こんにゃくの栽培や加工法を書いた文献や記録が多数あり、また、地方の名産や物産としてこんにゃくの名が多数登場している。

明治38年(1905年) 辻はこんにゃくの主成分が多糖類(マンナン)であることを発表した。

大正9年(1920年) 前田はこれを「コンニャクマンナン」、大正11年(1922年) 後藤はこれを「グルコマンナン」と命名した。

昭和32年(1957年) 若林⁷⁾は「蒟蒻栽培と加工」の著書を刊行した。昭和34年(1959年) Smith ら⁸⁾はグルコマンナンの化学構造を調べ、マンノース3に対してグルコース2の結果を得た。

昭和38年(1963年) 生産業者、原料業者および製造業者の代表をもって組織する、財団法人、日本こんにゃく協会が発足した。

昭和43年(1968年) 同協会から「こんにゃく史料」、昭和48年(1973年)「近代こんにゃく史料」が刊行された。

昭和59年(1984年) 沖増哲編著「こんにゃくの科学」溪水社が刊行された¹⁾。

2. こんにゃくの栽培

こんにゃくの生産が定着しはじめたのは、江戸時代の後期である。水戸藩が江戸深川に蒟蒻会所を設けるなどの方法によってこんにゃくの産業の振興に力を注ぎ、水戸粉の名称で販路を拡大し、藩の財政を豊かにした。その後、特に山間辺地をかかえる各藩においても、こんにゃくを取りあげるようになり、産業としてさらに拡大した。

明治38年(1905年)の生産量の統計によると先進県である茨城県が全国生産量の31.8%を占め、次いで福島県(11.9%)、福岡県(6.1%)、岡山県(4.7%)、広島県(4.5%)であった。

こんにゃく芋の多くは、比較的山間部の冷涼な土地でしかも排水の良い傾斜地が適地である。ここに5月頃種芋を植え、晩秋にかけて収穫した生子を翌年植え付けたものが一年玉である。翌年これをまた植え付けた二年玉と、さらに翌春植えて秋に掘り上げたのが三年玉である。この三年玉はこんにゃく商品製造の原料となる。

Table 1 は昭和40年(1965年)および昭和62年(1987年)産こんにゃく芋の県別生産の推移である⁹⁾。なお、62年度産品種別割合(生産量)は、在来種30%、はるな

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

Table 1 こんにゃく芋の県別生産の推移(トン)

産 地	昭和40年産 生芋生産量(%)	昭和62年産 生芋生産量(%)
群馬	33,800(32.8)	78,900(67.4)
栃木	3,310(3.2)	13,100(11.2)
福島	13,500(13.1)	7,970(6.8)
茨城	7,530(7.3)	4,360(3.7)
埼玉	5,010(4.9)	3,040(2.6)
広島	3,650(3.5)	2,680(2.3)
長野	2,490(2.4)	1,220(1.0)
山梨	4,720(4.6)	1,110(1.0)
宮城	8,200(8.0)	1,100(1.0)
岐阜	2,500(2.4)	406(0.3)
岡山	1,940(1.9)	426(0.4)
徳島	956(0.9)	232(0.2)
高知	1,830(1.8)	117(0.1)
その他	13,664(13.2)	2,339(2.0)
合 計	103,100(100.0)	117,000(100.0)

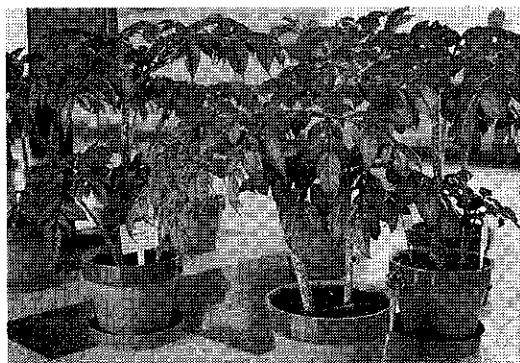


Photo 1 こんにゃくの栽培(福島県にて……
福島県こんにゃく生産協会出品)

くろ35%, 支那種17%, あかぎおおだま18%であった。

Photo 1 は、福島県こんにゃく生産協会によるこんにゃくの里ふくしまの展示風景である。

3. 精粉とグルコマンナンの特性

3.1 精粉の種類

精粉には芋の産地、品質、加工法などによって多くの種類がある。産地別による精粉の種類としては、外国産と国内産がある。精粉の市況については新聞紙上などで知ることができる。外国産は価格調整のため荒粉として輸入される。国内産は **Table 1** に示したように主として群馬、福島、茨城、広島、埼玉、長野、山梨、宮城などの各県で生産される。原料芋の品種別では、在来、支

那、赤城大球、はるな黒、備中などがあるが、現在多量に生産されているのは在来種と支那種である⁹⁾。

市販精粉の多くは、特等または1等級の白色または灰白色の粉末である。沖増りによると天日乾燥品の水分は約14%で、火力乾燥法による水分が約10%程度となる。

精粉の品質の判定法としては、次の方法がある。

1) 白色度

精粉の白色度は品質評価の一つの基準になる。特に貯蔵条件や切干乾燥の方法を異にする精粉の品質評価に重要である。

2) 粒度分布

80メッシュより大きい粒子の全体に対する百分率が高い精粉ほど品質的に優れている。

3) 溶解速度

新しい良い精粉ほど水への溶解度が小さい。

4) 化学組成

優れた精粉ほど糖含有量が高く、灰分や窒素分が少ない。

5) 流動力学的測定

B型粘度計法およびアミログラフ法が品質の判定法として特に優れている。

3.2 成 分

こんにゃく芋を精製して得られる精粉およびこんにゃく製品の成分表の一例を **Table 2** に示す。精粉の主成分は糖質が80%で2.9%の蛋白質と1.6%の繊維質を含んでいる。糖質はグルコースとマンノースからなる二糖類でそのモル比はほぼ2:3と報告されている。

Table 2 精粉, 板こんにゃくおよびしらたきの成分

	精 粉	板 こんにゃく	しらたき
水分[g/100g]	9.8	97.3	96.5
蛋白質 "	2.9	0.1	0.2
脂 質 "	0.1	0	0
糖 質 "	80.0	2.2	2.9
繊維 "	1.6	0.1	0.1
灰 分 "	5.6	0.3	0.3
カルシウム	55	43	75
リ ン	150	5	10
鉄 "	2.0	0.4	0.5
ナトリウム "	17	10	10
カリウム "	2900	60	22

* 科学技術庁資料調査会編：四訂食品成分表より

3.3 分子物性

グルコマンナンの分子量Mについては、1941年、すでに還元粘度 $[\eta]$ から $[\eta]=KM^a$ の式によって求められている¹⁰⁾。また、光散乱法による分子量の測定も行われている¹¹⁾。

在来種の分子量については、 $84\sim118\times10^4$ 、支那種については 190×10^4 なる結果が報告されている。グルコマンナンの分子量の大きい精粉ほど粘性指数が大きく、品質的に優れている。また、グルコマンナンの分子物性は血液中のコレステロール値の上昇を抑制する作用と深い関係があると報告されている。

3.4 加水分解¹²⁾

1) 酵素による加水分解

グルコマンナンの酵素による加水分解の諸問題は、研究の初期には、動物の消化および栄養との関連で取りあげられたが、さらに微生物による分解および利用と発展している。

2) 酸による加水分解

グルコマンナンの塩酸および硫酸による加水分解についてはその構成糖の検索、純度の測定、単糖類、還元糖およびオリゴ糖の単離を目的として多くの研究がなされている。

3.5 誘導体¹³⁾

グルコマンナンの化学構造、分子量の解明および新しい誘導体の開発などを目的として、酢酸、硝酸、安息香酸、キサントゲン酸のエステルが研究されている。また、メチル、カルボキシメチル、ヒドロキシエチル、カルバモイルエチル、ベンジルなどの誘導体が報告されている。

3.6 精粉のゲル化

精粉の主成分はグルコマンナンであり、その性状および相互作用は溶液の性質に影響をおよぼす。

グルコマンナンゲルは、そのゾルに水酸化カルシウムまたは炭酸ナトリウムなどのアルカリ性化合物を添加して加熱した場合に得られる。また、ゾルに多量の中性塩を添加した場合も得られる。グルコマンナンゲルは、アルカリ処理によって不可逆的に生成する。ゲルの性状はゲル化剤の種類およびその濃度によってかなり異なる。グルコマンナンをアルカリ処理した場合、エステル状に結合したアセチル基の脱離が起こる。

グルコマンナンをアルカリ処理した食品工業への応用例はこんにゃくの製造がある。

板こんにゃくは標準量目 250g で精粉の約38倍の水とゲル化剤を使用することにより、精粉 20kg から2,800個の製品が得られる。

しらたきは標準量目 225g で精粉の約28倍の水とゲル化剤を使用することにより、精粉 20kg から2,490個の製品が得られる。Table 3 に昭和62年(1987年)都市別こんにゃくの一所需当り消費額を示した。

Table 3 昭和62年都市別こんにゃくの一所需当り消費額(円)

都市名	消費額	順位	都市名	消費額	順位
山形	6,434	1	松山	3,498	25
福島	5,032	2	松江	3,481	26
仙台	4,958	3	宇都宮	3,479	27
盛岡	4,516	4	大分	3,438	28
青森	4,416	5	東京	3,390	29
新潟	4,380	6	金沢	3,387	30
大津	4,337	7	福岡	3,338	31
大阪	4,196	8	広島	3,287	32
福岡	4,140	9	横浜	3,266	33
京都	4,117	10	水戸	3,250	34
長野	4,050	11	津	3,208	35
奈良	3,963	12	鹿児島	3,159	36
神戸	3,895	13	岡山	3,142	37
岐阜	3,865	14	浦和	3,141	38
静岡	3,840	15	佐賀	3,113	39
高知	3,827	16	山口	3,110	40
秋田	3,819	17	高松	3,086	41
札幌	3,753	18	徳島	3,068	42
鳥取	3,693	19	宮崎	3,056	43
甲府	3,673	20	長崎	3,004	44
名古屋	3,643	21	前橋	2,874	45
和歌山	3,637	22	熊本	2,851	46
千葉	3,618	23			
富山	3,509	24	全国平均	3,671	

* 日本こんにゃく協会資料より

3.7 ゲル凍結乾燥物の特性¹⁴⁾

こんにゃく精粉の水溶液を加熱し、水酸化カルシウムの水溶液を適量添加するとゲル化する。これを成形していわゆる板こんにゃく、玉こんにゃく、糸こんにゃくが製造されている。板こんにゃくを冬期凍結乾燥したのが凍りこんにゃくである。現在、この方法で凍りこんにゃくを生産しているのは、全国で1ヶ所となった²²⁾。

一方、山形市の一所需当りのこんにゃくの消費額は全国一であり、凍りこんにゃくは郷土料理として伝統的に受継がれている。

Table 4 精粉, 各種凍りこんにゃくの比表面積, 細孔容積および細孔半径

品 名	BET 比表面積 [m ² /g]	Langmuir 比表面積 [m ² /g]	細 孔 容 積 [ml/g]	細 孔 半 径 Å
精 粉	0.275	0.562		
市 販 品 A	13.986	29.597	0.200	287.03
市 販 品 B	5.500	9.963	0.036	131.77
試 作 品 A	2.808	5.378	0.015	107.78

こんにゃくの精粉から板こんにゃくを製造するための配合は標準法によった。(こんにゃく精粉: 20g, 水: 700cc, 水酸化カルシウム: 1g, 温度: 60°C)

筆者らは各種凍結条件で凍りこんにゃくを試作し, その物性を測定した。

Table 4 は, 精粉, 各種凍りこんにゃくのオートゾープ1全自動ガス吸着量測定装置(湯浅アイオニクス製)による比表面積, 細孔容積および細孔半径の測定結果である。

4. 用 途

4.1 糊 料

江戸時代に商家で使用していた大福帳(商家の経理帳簿)は, こんにゃく糊を使って漉いた和紙を使用していた。この紙はこんにゃくが接着剤の役目を果たして, 水の中でもばらばらにならない丈夫なものであった。

商家ではいざ火事の時など大福帳を真先に持出して, 井戸の中に投げ込んでから逃げたということである。あとで引きあげて, もと通り利用することができた。

今次, 第2次世界大戦において風船爆弾への応用があった^{15), 16)}。この風船は, 和紙をこんにゃく糊で張り合せてつくった。和紙はこんにゃく糊で塗ると水素を透過しにくくなる。この風船は, 陸海軍兵器行政本部管理下で㊦なる記号であらわされた。埼玉, 高知, 富山などの和紙にこんにゃく粉3~5%を水で練って刷毛で塗り, 数枚を合わせて乾燥させてつくられた。この仕事は多くの女学生の勤労奉仕によって行われ, 東京都では国際劇場, 日本劇場などで行われていた。

日本上空の10,000mには時速300kmで米国大陸に向かって吹くジェット気流があるから, これに爆弾を積んだ風船をのせれば, 太平洋を越えて2~3日で米国本土に到着する。約10,000個放されたが, 約10%米国本土に到着し, 米国で確認された数は285個という。

その他, 航空本部関係では, 落下燃料タンクの紙張り, プロペラカバーその他航空木材代用に紙を使用し, こんにゃくを応用することを実験し試作なども行っていた。

こんにゃくは大量生産に適し, 使用法が簡単で糊着剤として好適なものの一つであるが, 耐水性, 強度などで問題がある。こんにゃく粉は練り方と塗り方によって強度を増し, また, 漆の使用によって耐水性, 耐アルカリ性を増すことができる。

こんにゃく糊は紡績用, 織物捺染, 製紙用, 事務用, 塗料, 壁土粘着などにも使用されたが, 最近, アスベストの除去の際の粉塵発生の防止と作業の際の安全性確保のために使用されている。

4.2 健康とこんにゃく¹⁷⁾

こんにゃくは食物繊維をたっぷり含んでおり, 腸の働きを活発にして体内の毒素を素早く体外に出し, 腸ガンの発生を防ぐ食物繊維である。こんにゃくには前に述べたように約1.6%の繊維質が含まれている。

こんにゃくは非常に低カロリーで体内の消化が遅く, おなかいっぱい食べても太らない。グルコマンナンは, 水分と一緒にになると腹らむ性質があり, 腹らんだまま腸へ行き, 腸壁を刺激してさわやかなお通じを促す。

高繊維食品には, 有害物質の腸内発生を減少し, 毒性物質を速やかに体外に出す働きがある。食品添加物が氾濫する時代, こんにゃくで毒だしたい。

こんにゃくはコレステロール値を下げるのに大きな力を発揮し, しかも下げ過ぎることのない理想的食品である。

こんにゃくには, 溶けやすく吸収されやすいカルシウムが含まれている。カルシウムはアルカリ性ミネラルなので, こんにゃくは, アルカリ性食品といわれている。

4.3 料理とこんにゃく

こんにゃくを料理に使用することは古くから知られている。煮物用の板こんにゃく, 玉こんにゃくは日本人には親しみがある。山形県上山市榑下宿の丹野こんにゃく番所では, そばこんにゃく, 生刺身, そうめん, 山の幸・海の幸をこんにゃくで巻いた山菜巻き, 牛肉巻き, こぶ巻き, ニシン巻き, 酢の物, スターキなど, そのメニューは二十数種におよんでいる。さらに, てんぷら, 田

楽などオールこんにゃくの本懐石膳などもある¹⁸⁾。

米沢地方では凍りこんにゃく(Photo 2)を使用した独特の郷土料理「ひやしる」があり、上杉記念館では季節によらず賞味することができる。(Photo 3)

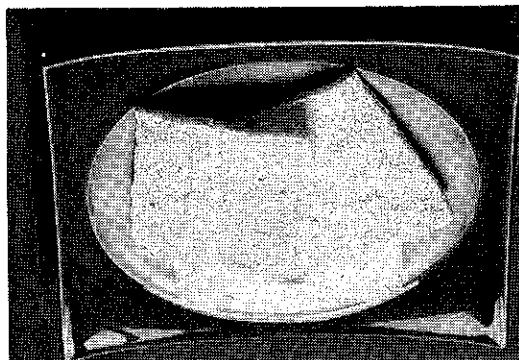


Photo 2 凍りこんにゃく(上杉記念館提供)



Photo 3 凍りこんにゃくを使用した「ひやしる」
(上杉記念館提供)

家庭でのこんにゃくの調理法については種々解説書があり、また、コンクールなどが行われている。大きく分類すると^{19)~21)}

- 1) こんにゃくそのものを味わう
- 2) 御飯と一緒に利用する
- 3) 煮ものに入れる
- 4) 炒めものにする
- 5) 洋風・中華風にする
- 6) 汁ものに入れる
- 7) 酢のもの・あえものにする
- 8) 鍋物に入れる
- 9) つくだににする

などがある。

凍りこんにゃく²²⁾の料理法^{23), 24)}としては

- 1) 肉と野菜の煮物
- 2) 天ぷら

3) たまごとじ

4) ひやしる

などが知られている。

4.4 食品とこんにゃく

最近目につく食品としては、こんにゃくそば、冷やし中華、こんにゃくゼリー、こんにゃく餅、珍味こんにゃく(するめ風、牛肉風)、こんにゃくぱん、こんにゃくスパゲッティ、減塩味噌の製造へのグルコマンナンの薄層の利用、活性炭入りこんにゃく菓子などその利用法に興味がひかれる。また、多くの特許が公開されている²⁵⁾。

4.5 その他

こんにゃくのその他の用途としては雨がっぱ、防水布天幕、人造皮革、化粧品材料、オブラート、細菌培養基地、印刷用こんにゃく版などがあり、それらの一部は過去の用途となった。しかし、グルコマンナンの未知な物性が明らかになるにつれてより高度でユニークな用途が開発される可能性がある。

5. おわりに

こんにゃく芋には2000年以上の歴史があり、特に日本人は、薬、食品、各種糊剤などに利用してきた。

こんにゃく芋の主成分であるグルコマンナン(多糖類)の物性については多くの研究があるが、解明されていない性質も多い。特にゲル化の反応およびその機構は、最近話題になっている無機および有機化合物のゾルゲル反応による機能性材料開発の原点のように思えてならない。

今後、グルコマンナンの物性の神秘的な分野が徐々に解明され、食品以外の分野でもユニークな利用を期待したい。

本稿を纏めるにあたりご協力をいただいた 榎大橋商店、大橋康郎氏に感謝の意をあらわす。

付記：私の少年時代育った福島県東白川郡棚倉町地方はこんにゃく芋の産地で、農家の庭先には輪切りにしたこんにゃく芋が自然乾燥されてあった。町には家内工業的精粉工場があり、荒粉から精粉と飛粉を分離しており、その特有の臭いと光景は今でも思い出される。同級生の中には、こんにゃくの製造業を稼業とする人もあった。

私の現在住んでいる米沢市には、凍りこんにゃくを使用した郷土料理「ひやしる」があり、また、山形市は一所帯あたりのこんにゃくの消費額が全国一である。

過去にゼオライトを使用した食品の真空凍結乾燥の研究²⁶⁾に従事したことがあるせいかもしれないが、今まで

見逃していたグルコマンナンの物質についての関心が強くなり、自然の植物から学ぶことが多いことを改めて痛感した。

参 考 文 献

- 1) 沖増 哲編著：こんにゃくの科学，溪水社（1984）。
- 2) 辻 啓介，辻 悦子，根岸 栄：健康食こんにゃく，農山漁村文化協会，（1987）。
- 3) 日本こんにゃく協会：こんにゃく新知識。
- 4) 川島四郎，本山荻舟：こんにゃく，世界大百科事典，11，563～564，平凡社（1981）。
- 5) 川島四郎：こんにゃく，国民百科事典，3，282，平凡社（1961）。
- 6) 渡辺忠雄編：改訂版食品学，104，講談社（1979）。
- 7) 若林重道：最新こんにゃく栽培と加工，産業図書，（1957）。
- 8) Smith, F & Srivastavara, H. C.: J. Amer. Chem. Soc., 81, 1715 (1959)。
- 9) 全こん連：東北・北海道協議会，参考資料（1987）。
- 10) 大槻虎男：日化，82，751（1941）。
- 11) 鳥潟博敏：日化，72，166，373（1951）。
- 日化，73，157，186，485，533（1952）。
- 12) 文献1）139～145。
- 13) 文献1）145～155。
- 14) 高坂彬夫，松田良弘，大橋康郎，入道正彦：グルコマンナンゲル凍結乾燥物の特性，化学系学協会連合東北地方大会講演要旨集187（1990）。
- 15) 工業化学会：最近十年における本邦化学工業概観（続）56～60，誠文堂新光社（1948）。
- 16) 三輪茂雄：粉の文化史 109，日本放送出版協会（1985）。
- 17) 日本こんにゃく協会：コンニャク・グルメ。
- 18) 丹野こんにゃく：カタログ。
- 19) 大橋商店：カタログ。
- 20) 文献2）87～172。
- 21) 浅田肇子，市川桂子：こんにゃく百珍，グラフ社（1983）。
- 22) 東京フィルム企画：常盤の凍りこんにゃく（1986）。
- 23) 文献2）189～190。
- 24) 高垣順子：米沢の伝統食の中から，資料 1～2（1990）。
- 25) 中山正夫：特許にみる食品開発のヒント，52～57 幸書房（1989）。
- 26) 高坂彬夫，松田良弘：ゼオライトを用いた食品の真空凍結乾燥，材料，26，823～826（1977）。

特許一言メモ No.121

—CD-ROM の特許情報—

オーディオのCD（コンパクトディスク）で馴染みとなった直径12センチの光ディスクに，昭和62年1月以降発行の公開特許公報・公開実用新案公報を番号順に入力されたものが提供されている。

概算価格：昭和62年公開特許公報1セット 2,034,900円
" 公開実案公報 1 " 410,400円
(CD-ROM 1枚当たりの価格 17,100円)

ビューアセット価格： 3,500,000円
CD-ROM 検索リフト 使用料： 1カ月 19,000円

製作：財団法人特許情報機構
構販売：直販のほか(社)発明協会，その他代理店
(特許情報 NEWS No. 19 より)

(特許室)

高圧縮ローラーミル・エコプレックスによる微粉碎

Economical Fine Size Reduction with the High Compression Roller Mill "ECOPLEX"

豊立 勝二*

Katsuji Toyotate

1. 概要

エコプレックスシステムとは、ホソカワミクロンがそのグループ企業であるヨーロッパ最大の粉体機器メーカー、ドイツアルピネ社より導入した高圧縮型ローラーミルを利用した粉碎システムの名称である。

高圧縮型ローラーミルは、1978年頃、現在のドイツラウシュタール工科大学シェネルト教授により考案されたものである。すでにこの粉碎方法の特許は1989年で15カ国に及んでおり、セメントの多段粉碎システムにおけるボールミル等との入れ替え、あるいは、予備粉碎機として使用されてその高性能が認められている。

一方、アルピネ社ではこのライセンスを導入し、豊富な経験と優れた技術力をバックにして優秀な周辺機械（分級機、粉碎機、解砕機等）を組み合わせ、従来の粒度域はもちろん、より微粉域での粉碎をも可能にしたエコプレックスシステムの開発に成功した。そして、すでにヨーロッパにおいて多くの受注を得た。

本システムの最大の特長は、脆くて硬い原料の乾式粉碎に最適であること、粉碎エネルギーが少なくすむことにある。以下に本システムの概要を記述する。

2. 粉碎機の構造

高圧縮のロール部では、フィードされた原料は2個の互いに逆回転するロールの作用で、高圧下において微粉化される。微粉化は強力な粒子相互の圧縮力で行われ、その結果、微粉が高い割合で生成し、微粉化されなかった個々の粒子に対しても、マイクロクラックが生じた状

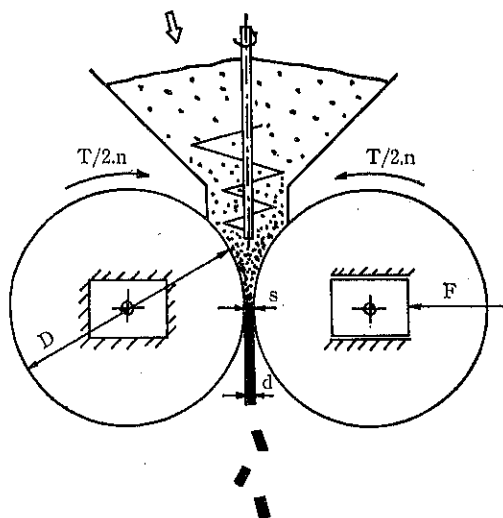


Fig. 1 エコプレックス概念図

態で原料サイズが縮小される。個々のマイクロクラック発生機構がエコプレックスシステムの大きな特長である。Fig. 1にその構造概念を示す。

二つのロール間にある粉粒体層に加わる力は、従来の粗砕機として使用されているローラプレーカーに比し5～10倍であり、粉粒体層内に発生する圧力は約50～500 MPaに達する。

原料を二つのロール間に安定して供給することは性能維持に重要で、通常は重力落下であるが、原料の種類あるいは特に微粉の占める割合が多い場合には、押し込みスクリュウを用いる。

粉碎に必要な圧縮力の最適値は、原料により異なるため調節可能になっている。また、原料が二つのローラー間に噛み込まれる量は変動するため、粉碎力が過度とな

* ホソカワミクロン(株)

研究開発本部 技術開発部

(〒573 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地)

Tel: (0720) 55-2220

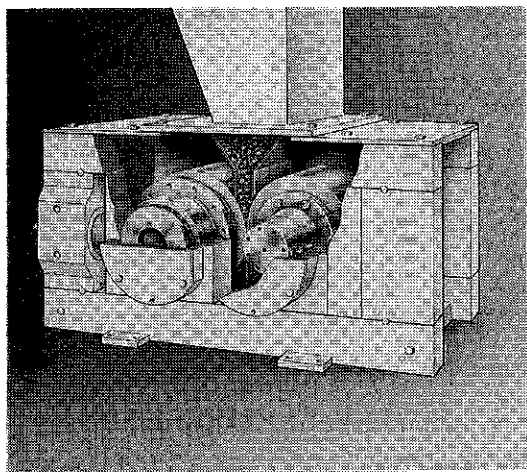


Fig. 2 エコプレックス断面図

らないように、また安全のためにも一方のローラーハウジングが一式可動となっていてローラー間距離を変化させ、常に一定の力で押す構造となっている。

ローラーの径は標準として 0.2~1.2m であり、ローラー速度は 0.5~2m/s である、Fig. 2 に本機の断面図を示す。

3. システム構成

Fig. 3 にシステム構成の基本を示す。

配置(a)は既存のボールミルおよび分級機のシステムに、予備粉砕機として前工程に高圧縮ローラーミルを設けた古典的な粉砕分級システムで、この場合ボールミルは同時に解砕作用をも兼ねている。この配置は、既存の粉砕・分級システムの処理量を増やすと共に、省エネルギーのためにしばしば用いられており、既存システムの約20~30%処理量増加と同時に10~20%のエネルギー節約を

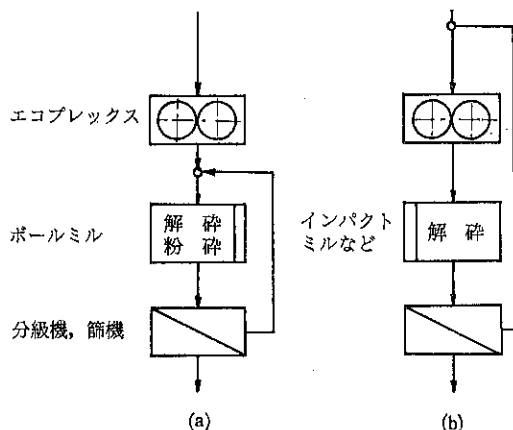


Fig. 3 システム構成図

達成するに至った。

配置(b)はエコプレックスを粉砕の中心とし、通過後解砕機と分級機を配置して閉回路粉砕システムとした場合である。これにより、省エネルギー、摩耗減少、超微粉砕製品の製造に関する粉砕プロセスの経済的潜在性がフルに活かされる。

粉砕がローラー間にある粉粒体層の中で、粒子相互の間で行われることは既述した。すなわち、大半の原料が機械(ローラー表面)に接触することなく粉砕されるので、摩耗および製品へのコンタミ度合が低くなる。一方、ローラー間を通過した粉砕品は、その高圧縮力のため弱く凝集しており、ほとんどシート状となっている。したがって、この中から効率よく所定の粒度粉砕品を取り出すために解砕機を配置し、分級のための前処理としている。

解砕機において一次粒子近くまでに解砕された原料は、空気分級機あるいは粒度により振動フルイ等により分級され、目的粒度にまで粉砕された製品のみを非常にシャープな粒度分布で取り出す。粗粉は再びエコプレックスに投入され、再粉砕される。

Fig. 4 にエコプレックス粉砕・分級システムの一例を示す。図中、分級機はミクロンセパレーター、アルピネティープレックス、あるいは粗い粒度に関しては篩等使

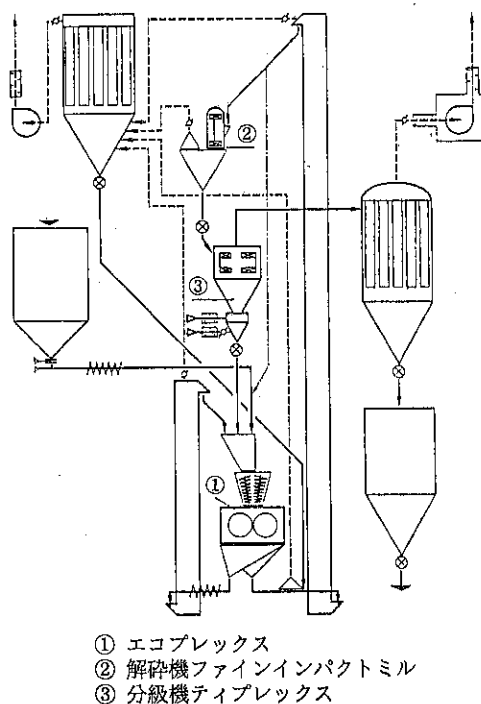


Fig. 4 エコプレックスフローシートの一例

Table 1 耐火レンガやセラミック原料の微粉碎処理動力 (単位 kWh/トン)

粉碎および 分級システム	エコプレックスと下記の組合わせ					
	ティープレックス分級機				ヴェントプレックス分級機	
概略粒度 97%パス (d_{97})	5 μm	10 μm	20 μm	40 μm	63 μm	90 μm
粗マグネサイト	90 kWh/t	30 kWh/t	18 kWh/t	15 kWh/t	12 kWh/t	10 kWh/t
ジルコンサンド	200	70	35	25	20	18
ウォラストナイト(珪灰石)	330	140	65	35	20	15
カーボランダム	350	160	85	35	25	19

用可能である。また、解砕機としてアルピネファインインパクトミルを使用した例である。

原料に関する注意事項として、粒径は max でローラー径の2~3%内にすること、これより大きい場合には前処理が必要である。原料水分は重量比で8%までの含水率のあらゆる脆い原料に使用できるが、一般的に、次工程の解砕および微粉分級の効果を確保するために、粉

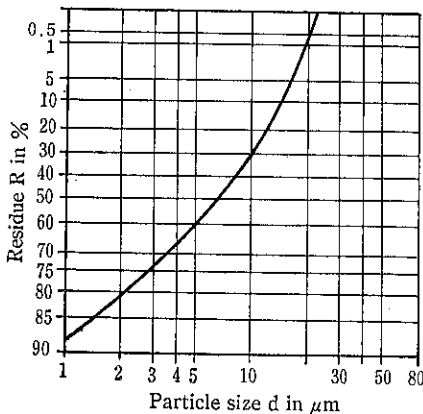
砕機投入前に何らかの乾燥工程を設ける必要がある。

4. 粉碎性能および他機種との比較

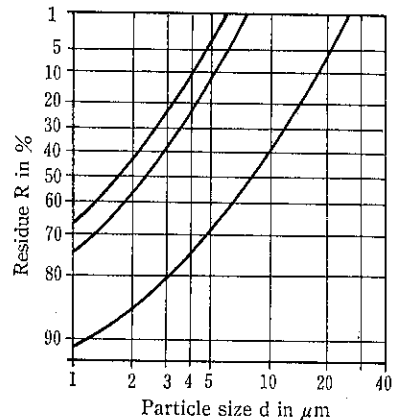
4.1 エコプレックスシステムによる粉碎の一例

Table 1 に耐火レンガやセラミック原料の微粉碎例を示す。また、**Fig. 5** にそれぞれの製品粒度分布曲線を示

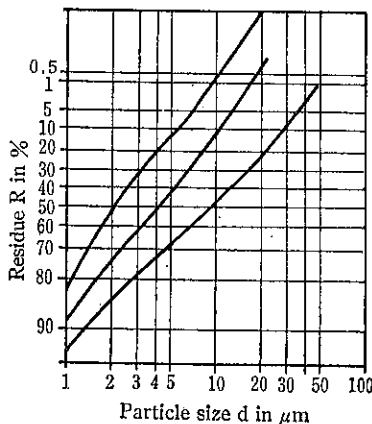
Raw magnesite



Zircon sand



Wollastonite



Silicon carbide

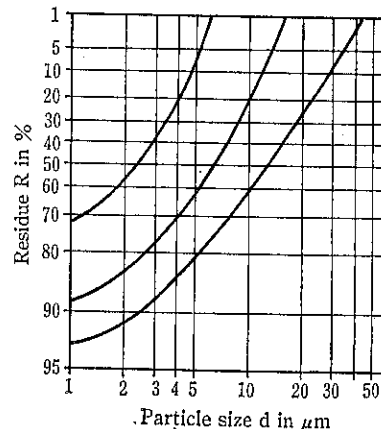


Fig. 5 粉碎製品粒度分布の一例 (**Table 1** に対応)

す。

4.2 ボールミルとの比較

Fig. 8 に長石を粉碎した場合のエコプレックスとボールミルの比較を示す。

これらの結果からみると粉碎エネルギーはエコプレックスの場合、ボールミルに比べ30～50%少なくすむ。

硬い原料を粉碎する場合、機械の摩耗による製品へのコンタミは避けられない。しかしながら、例えば鋼鉄製の粉碎媒体（セメントクリンカー用）を用いたボールミルと高圧縮ローラーミルとで比較すると、ボールミル製品1トン処理当たり200gの摩耗に対して、高圧縮ローラーミルは1.5gであった。

最近のテスト、運転結果では、特に極端に硬いセラミック原料にも耐摩耗処理した高圧縮ローラーミルが適しており、摩耗テストではサイレックスライニングを行い、フリントストーンもしくは酸化アルミナを粉碎ボールに使用したボールミルと同じレンジまで下がっており、製品へのコンタミは問題なく許容限度内に抑えることが出来た。

特に問題ある原料（ジルコンシリケート）については、輸送装置や解砕機といった他の構成機器にも十分な注意を払わねばならない。

実際に採用するに当っては騒音、据付基礎、建屋の大きさ等も重要な要素である。この点エコプレックスは、騒音においては粉碎部（ローラー部）の音は小さく、駆動部での音程度であるので騒音防止装置は不要であること、据付基礎工事は動荷重、重量共ずっと小さいので簡

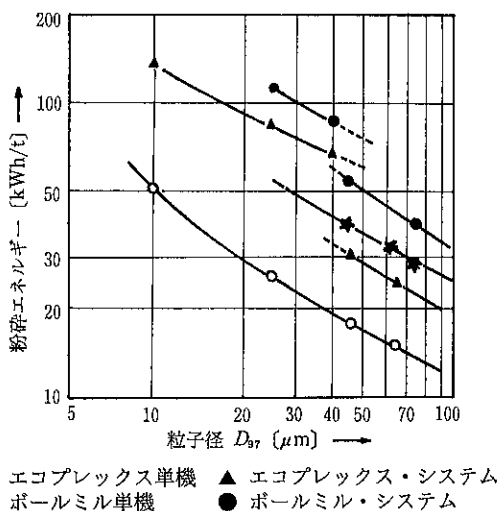


Fig. 6 製品粒度と消費動力（長石）
(40 μm を境に使用分級機型式が異なる)

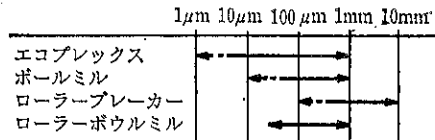


Fig. 7 製品粒度と粉碎方式の適応

単であり、上層階にも設置出来ること、機械の大きさがかなりコンパクトであるため建屋コストが大幅に節約できること等がいえる。

ボールミルの優位点は、頗る頑丈な機械であり就役期間が長いこと、そのシンプルな構造により必要なあらゆるメンテナンスが行えることである。

4.3 ローラーボウルミル (Roller-bowl mill) の比較

エコプレックスに比しローラーボウルミルは、次の点において難点がある。

まず、粉碎プレートの周速が一箇所のみローラーの周速と合致している事実から、特にローラーの不規則な摩耗が相対的に高いこと、次に、構造上凝集またはシート状になることを避けねばならず、原料に加える圧力は50 MPa 未満に限定されるので、相対的に硬くない原料に限られること、また、機械が複雑であり、振動およびその結果起る基礎部への動応力に因り問題が起りやすく、特に粗い原料が供給された場合には注意すべきである。

ローラーボウルミルの良い点は、ボールミルに比べてコンパクトであること、また、粉碎と同時に熱風を送って乾燥を行える等である（掘りたての石炭やクレー等）。

以上述べた各種粉碎機の比較結果として、Fig. 7 に製品粒度と粉碎方式の適応、Fig. 8 に原料硬度と粉碎方式の適応を示す。

4.4 コスト比較

Table 2 に長石を粉碎した場合のボールミル/エコプレックスシステムのコスト比較を示す。本資料は1990年10月17日現在のもので、独アルピネ社が同国内用として作成したものである。日本国内においては条件が異なるため一概にはいえないが、ランニングコストやメンテナ

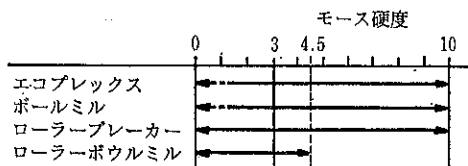


Fig. 8 原料硬度と粉碎方式の適応

Table 2 長石におけるボールミル/エコプレックス・システムのコスト比較

原 料:	長石	
粒 度:	$d_{97}=63$ ミクロン	
生 産 量:	50,000 トン/年	
稼働時間:	7,200 時間/年	

1 \$=130円		
ボールミル・システム		
(セラミック・ライニング) エコプレックス・システム		
減価償却額		
機械 (5年間)	2,678 (万円)	2,678 (万円)
減価償却額		
建物 (20年間)	77 (万円)	19 (万円)
消費電力 (kWh)	3,084 (万円)	1,589 (万円)
メンテナンス		
(予備品+人件費)	4,692 (万円)	2,218 (万円)

合 計	10,531 (万円)	6,504 (万円)
差 異	+4,027 (万円)	-4,027 (万円)

トン当りの差異: 約 ¥810.

ンスにおいて両システムの差異は大きく、エコプレックスが経済性において極めて優位であることが判る。

5. 特 長

エコプレックスシステムの特長は以下の通りである。

- (1) kWh/kg または kWh/t 当りの消費エネルギーが、他の乾式粉碎プロセスよりも遙かに低い。
- (2) ボールミル・空気分級機系と比較すると、解砕に要するエネルギーを含めた粉碎エネルギーは30~50%低い。
- (3) 耐摩耗性に優れている。
硬質原料の粉碎時も摩耗が極めて少なく、摩耗率はボールミルの $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$ である。

- (4) ホソカワミクロンセパレーターあるいはアルピネター・プレックス分級機と組み合わせることにより、 $5\mu\text{m}$ 97%の微粉碎が可能。
また、約 $300\mu\text{m}$ くらいまでのもので粒度分布の狭いものも可能 (フルイ)。
- (5) 静かな運転のため、騒音レベルは低い。
- (6) 機械がコンパクトなため狭い場所へまた、階上へも据付が可能。
- (7) 粉碎力を油圧により調整出来るので、原料の変化に簡単に適応出来る。

6. 適用分野および納入例

適用出来る分野は、脆くて硬い原料、たとえば以下の

Table 3 エコプレックスシステム納入例

No.	型 式	モータ (kW)	原 料 名	製品量(t/Hr)	製品粒度
1	ECP 740	132	マグネサイト	7.5	$16\mu\text{m}$ 80% pass
2	ECP 425	37	スラグ	2.5	$125\mu\text{m}$ 97% pass
3	ECP 520	37	アルミナ	1.0	$200\mu\text{m}$ 97% pass
4	ECP 310	22	アンチモントリサルファイド	0.5	$10\mu\text{m}$ 97% pass
5	ECP 540	110	長石	8.0	$63\mu\text{m}$ 97% pass
6	ECP 312	22	スラグ	3.0	0~1mm (予備粉碎)
7	ECP 530	110	ボーキサイト	0.9	$16\mu\text{m}$ 97% pass
8	ECP	160	炭カル	5.0	$10\mu\text{m}$ 97% pass

如くである。

鉱物フィラー（炭酸カルシウム、タルカム、ドロマイト 等）

セラミック原料（長石、水晶砂、ジルコン・シリケート、ウォラストナイト）

摩耗物（シリコンカーバイド、酸化アルミ）

その他（化学薬品、スラッグ、耐火材、金属酸化物等）

納入例については Table 3 に示す。種々の原料に適用されている。

7. エコプレックスの標準仕様

標準仕様としての型式・動力・スケールアップファクターを Table 4 に示す。

8. テスト装置

弊社枚方の技術開発センターに設置された ECP-310 型のテスト装置の写真を Fig. 9 に示す。

（本稿は「粉体と工業」誌に掲載されたものを一部、削除、加筆したものである）

参考文献

- 1) D. Mayerhauser : *Aufbereitung-Technik*, 31, Nr. 5, 266-272(1990)
- 2) 吉田康一：1990年粉工展のワークショップにて発表した資料「圧縮型ロールミル粉碎機エコプレックスシステム」。
- 3) 豊立勝二：粉体と工業 1991年5月号掲載予定

Table 4 エコプレックスの標準仕様

型 式	所 要 動 力		ロ ー ル		スケールアップファクター
	ロ ー ル	スクリュ	直 径	巾	
ECP 310	15 kW	4.0 kW	300 mm	100 mm	0.5
ECP 320	22	7.5	300	200	1.0
ECP 425	37	7.5	400	250	1.7
ECP 525	45	11.0	520	250	2.2
ECP 540	75	18.5	520	400	3.5
ECP 755	132	30.5	711	550	6.6

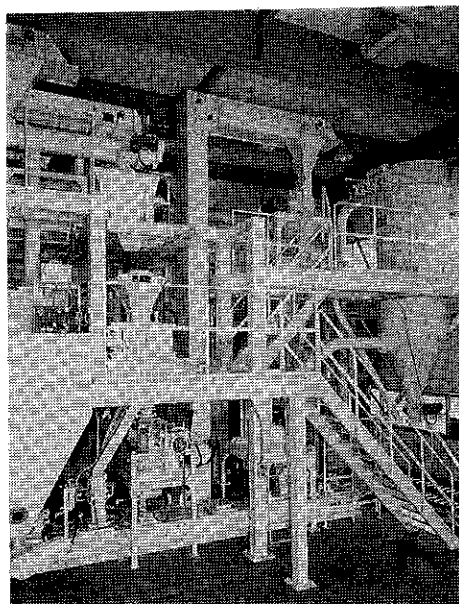


Fig. 9 エコプレックスシステムのテスト装置（ECP-310型）

新製品紹介

クリーンラックユニット

A C C 事業部*

1. 概 要

ホソカワ クリーンラックユニットは超清浄空間を保持する保管庫である。超清浄空気を生成する ULPA フィルター、ファン、保管棚等によって構成されており、搬送ロボットとの組み合わせにより自動倉庫システムの一部ともなる。

清浄空間が要求される諸工業の製造工程間或は最終工程に設置され、製造歩留り率の向上、微粒子汚染の排除等の目的に供せられる。

ユニットとしての到達性能は粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 以下に於てクラス 1 以下、粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 以下に於てクラス 5 以下を実現している。

装置の外観を Fig. 1 に示す。

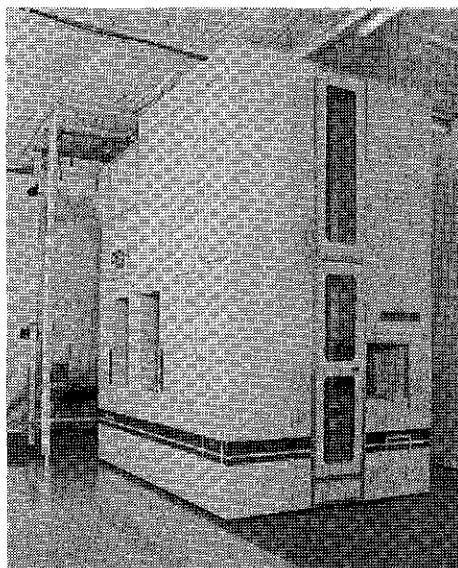


Fig. 1 ホソカワクリーンラックユニットの外観

* ホソカワミクロン(株)環境システム事業本部
(〒573 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地)
Tel. (0720) 55-2347

2. システムの運用

製品及び半製品の入出庫は移送車、スタッカークレーン、リニアモーターカー等で行なわれる。入出庫管理は中央或はローカルの電算機によって行なわれ、その管理番地は5万を超える時もあり、我々の日常生活レベルと比較すると小さな市又は町程度の番地を管理する事となる。頻繁な物の出入りに対し微粉塵管理を行う為の要点はクリーンルーム構成の原点とほぼ一致するが、管理密度に相当する注意が要求される。

3. システムの仕様例

システムの納入事例は未だ20例程度と浅いので標準化に至らないが1例を Table 1 に示す。

本例での用途はシリコンウェーハのコンテナを74番地分格納しており、到達清浄度は $0.1\mu\text{m}$ 粒子においてクラス10以下となっている。

Table 1 スーパークリーンラックの仕様

外形寸法	1400W×2700L×2350H
ワーク寸法, 数	165×163.5×158H 37×2列=74ワーク
清 浄 度	クラス10以下 粒子径 $0.12\mu\text{m}$ にて
吹きだし面積	2.8m^2
吹きだし風速	0.35m/min
フ ァ ン	$60\text{m}^3/\text{min}$ 200V 0.4kW 2台
主フィルター	DOP 99.999% at $0.12\mu\text{m}$ 数; 6
プレフィルター	ナイロン不織布 アルミ枠入り 0.75m^2
本体材質	鋼板製メラミン焼き付け仕上げ 吹きだしパンチング SUS 304 ミガキ柱材 アルミ成形材 補材 SUS, ナイロン, テフロン etc
付 属 品	差圧計, パソコンラック, コンセン ト, 透明プレート

ホソカワ ニュース

● インターフェックス ジャパン'90へ出展

製薬、化粧品、洗剤機器の専門展示会である上記展示会が平成2年2月28日から3月3日までの4日間、インターフェックス大阪4号館で開催されました。

当社はメカノフュージョンシステムをはじめ、海外子会社のドイツ・アルピネ社製品（カウンタージェットミル、コロプレックス）および瞬間真空乾燥装置クラックスシステムなどを出品し、多数の引合いが寄せられ盛況でありました。



● 化学工学会第55年会付設展示会へ出展

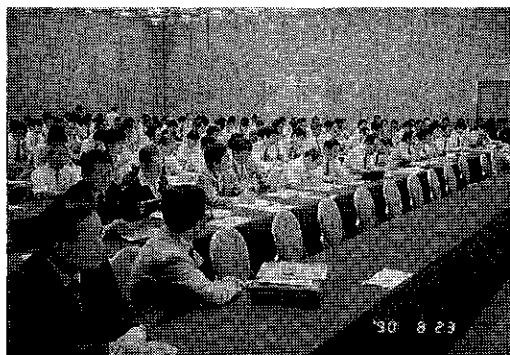
（社）化学工学会の第55年会が平成2年4月4日から6日までの2日間、名古屋大学工学部で開催されました。当社は同年会の付設展示会にメカノフュージョンによる製品サンプルを多数出品し、化学工学の未来を担う俊英にメカノフュージョン技術をアピールいたしました。

● イタリア・オマール社グループを買収

平成2年5月、当社はプラスチックフィルムや医薬用ラミネート紙などフレキシブル包装資材用のフレクソ印刷機および加工機械のメーカーとして著名なイタリアのオマール社グループを買収いたしました。これにより、アルピネ社のプラスチック薄膜製造装置とともに、原料の供給から包装完成品まで一貫した製造ラインが確立されました。

● 粉体工学に関する講演討論会を開催

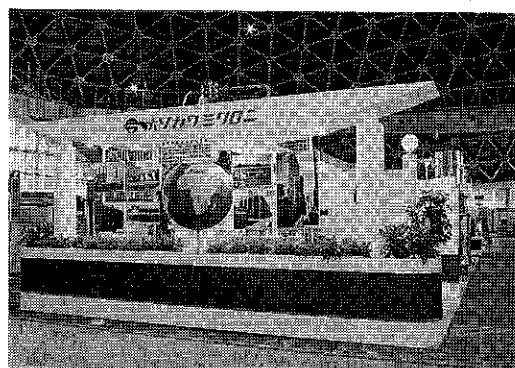
平成2年8月23日、粉体技術談話会主催の「第24回粉



体工学に関する講演討論会」が東京プリンスホテルで240名参加のもとに盛大に開かれました。今回のテーマは「メカノフュージョンの新素材への応用」と、「機能性材料製造プロセスにおける粉体工学」で、興味深い講演発表と活発な質問が寄せられ、参加者の関心の高さをうかがわせました。

● '90粉体工業展へ出展

上記展示会が平成2年9月10日から14日までの5日間、東京国際見本市会場（晴海）で開催されました。



当社は「世界の粉体技術を融合」というテーマのもとに、今回も出展会社のうちで最大規模の24小間に次頁の製品と各種システムのパネルなどを数多く出品し、当社のパウダーテクノロジーに来場者の熱い視線が集まりました。会期中の当社小間への来場者数は4,100名に達し、随所で活発な商談が進められ盛況でありました。

また、別会場ではワークショップ（製品発表会）が行われ、当社からは高圧縮型ローラーミル「エコプレックス」と、瞬間真空乾燥装置「クラックスシステム」の新製品を発表し好評を頂きました。

展示機器

メカノフュージョンシステム（雰囲気変換型）

瞬間真空乾燥装置 クラックスシステム……画面表示とも

微粉砕機 ACM パルペライザ（捕集機付き）

混合機 ナウタミキサ（リアクタ）……実演とビデオ映写とも

自動サンプル採取機 オートマチックサンブラー……実演

粒子帯電量分布測定装置 イースパートアナライザ……画面表示とも

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……画面表示とも

ESB 静電粉体塗装装置 ID キャビンシステム……実演

ポリエチレンフィルム再生装置……実演

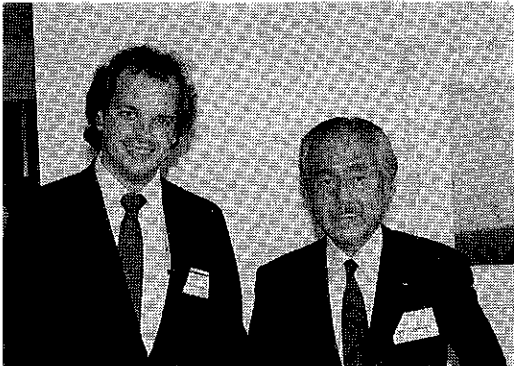
香り環境制御ユニット……実演

クリーンルームの模型

各種部品および汙布（除電フィルターの実演とも）

● 表彰制度「THE KONA AWARD」を創設

当社は世界の粉体工学で卓越した学術成果をあげた若手研究者を対象に表彰，研究補助金を贈る表彰制度「THE KONA AWARD」を創設いたしました。第1回受賞者は米国，南カリフォルニア大学のC・S・キャンベル博士でありました。同博士の研究は微粒子やスラリーの流動性，熱伝導の研究を主なテーマとしており，

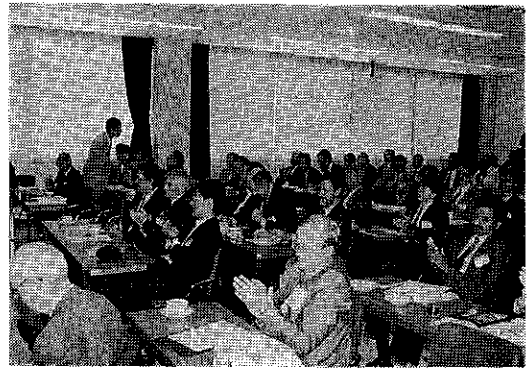


さまざまな粉体特性の解明に貢献したとして選ばれました。選考は「第2回粉体工学世界会議」の組織委員会が行いました。

今回の表彰は平成2年9月20日に同会議（於，国立京都国際会館）の席で細川社長より受賞者へ贈られました。

● “KONA賞” 受賞者の記念講演を開催

平成2年9月22日，当社は「第2回粉体工学世界会議」に参加された国内および海外における粉体工学の先生方，約50名を技術開発センター（枚方市）にお招きして“KONA賞”受賞者C・S・キャンベル博士の記念講演と見学会を開催し盛況でありました。



● 海外子会社「カナダ賞環境部門賞」を受賞

平成2年10月31日，当社の海外子会社ホソカワミクロン（カナダ）がカナダ連邦政府工業科学省から上記表彰を受けました。同社は以前から環境保全システム事業に力を注いできましたが，特にアルミ精錬工場向け環境汚染防止システムの優秀性が認められて受賞いたしました。

● 第13回日本プラスチック・ゴム見本市へ出展

上記展示会が平成2年11月13日から18日までの6日間，東京国際見本市会場（晴海）で開催されました。

当社はプラスチック関連機械やパネルなどを出品し，多数の注目を集め盛況でありました。

● 創立75周年を迎える

平成3年4月18日，当社は正5年に創業以来，75周年を迎えました。

“粉砕”誌投稿規定抜萃

1. 原稿の種類

1. 1 研究報告

粉体工学に関連する完結した研究で、他誌に未発表のもの、和文の著者摘録と英文要旨をつけて下さい。また図表の説明は英訳して下さい。なお、研究報告には査読があります。

1. 2 技術報告

粉体工学に関連する工業化試験、工業装置の運転あるいは設計法に関する研究成果をまとめた内容のもの。なお、技術報告にも査読があります。

1. 3 総説(解説および講義も含む)

粉体工学に関連あるいは寄与する分野の解説的文章、この場合特に著者の意見や見解を盛り込んだ入門的にわかり易く説明したもの。

1. 4 参考資料

粉体工学に関連する研究や調査などのメモ、記録、あるいは装置の設計、運転、測定等に必要と思われる内容をもつもの。粉体工学に関連する問題に対する意見あるいは討論、本誌に発表された研究論文に関する補遺あるいは意見を記述したもの。

1. 5 文献紹介

粉体工学に関連する文献の紹介、紹介者の意見や批判を適当におりませたもの。

1. 6 随筆

1. 7 その他

2. 原稿の編集

1) 研究報告および技術報告につきましては査読委員の査読結果に従って訂正を求めることがありますので御協力下さい。

2) 原則として年1回発行します。

3) 抜刷を御希望の場合は編集事務局へ御連絡下さい。実費にてお届けいたします。

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。粉体工学に係る研究報告、技術報告、総説、参考資料、文献紹介、随筆など特徴ある記事をふるって御投稿されるようお願いします。ご一報いただきましたら、原稿用紙をお送りいたします。

次号発行予定 平成4年3月末日

原稿締切 平成3年9月末日

編集後記

* 昨年8月23日東京のサンシャインプリンスホテルで開催された「第24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。

* メインテーマとして「新素材製造プロセスにおける粉体工学」、サブテーマとして「メカノフュージョンの新素材への応用」および「機能性材料製造プロセスにおける粉体工学」を採りあげ、240名を超す参加者のもと5件の講演と熱の入った討論が行われた。

* 弊社は本年4月18日をもって創業75周年を迎える。これひとえに大正5年の創業以来、粉体技術一筋に専門化し、この分野を通じて社会に貢献すべく努力を重ねてこられた諸先輩のお陰であり、又永年に亘り弊社に対して温かいご指導とお引立を賜った取引先のお陰と感慨を新たにします。

* 湾岸戦争もようやく終結したが、戦争の悲惨さを伝えるニュースに心を痛める昨今である。特に、オイルの流出、油田火災等の環境破壊の影響は深刻である。日本に世界が求めている技術力や経済力の発揮方法について、今こそ真剣に考えるべき時ではないだろうか。

(F. N)

“粉 砕”

No. 35 1991年

平成3年5月8日

平成3年5月10日

編集発行責任者

発行所

印刷所

印刷

発行

鈴木 昭 明

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

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



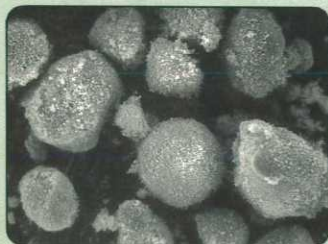
世界の粉体 技術を融合

グローバルな
ネットワーク

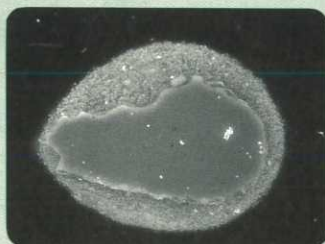
新素材の未来を拓く“メカノフュージョンシステム”

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



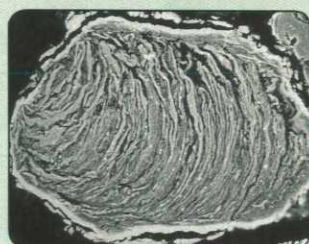
粒子表面



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 $10\mu\text{m}$
表面粒子：セラミックス粒子(ZrO_2)平均 $0.3\mu\text{m}$



断面

AlとNiとの複合粒子(約 $50\mu\text{m}$)

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 大阪府大阪市中央区本町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 千170 ☎(03) 3986-8661 ・FAX(03) 3986-8854
(サンシャイン60)