

粉 碎

THE MICROMERITICS

No. 36 1992



ホソカワミクロン株式会社
粉体工学研究所

【巻 頭 言】	粒子系工学……………	京 都 大 学	増田 弘昭………… (2)
【研 究 報 告】	高重力および低重力下における転動ボールミルのボール運動のモデルシミュレーション…………	東北工業技術試験所 東 北 大 学	橋本 等………… (4) 渡辺 龍三
【研 究 報 告】	難溶性医薬品の乾式粉碎による微粒子生成…………	昭 和 大 学 ファルミタリア カルロエルバ	池川 昭子………… (12) 吉野 鋭治
【研 究 報 告】	噴霧熱分解法によるビスマス系酸化物超伝導微粒子の焼結特性……………	広 島 大 学 大 阪 府 立 大 学	奥山喜久夫………… (20) 島田 学 峠 登 足立 元明
【研 究 報 告】	各種酸化物粒子の無機イオンによる表面改質……………	室 蘭 工 業 大 学 興 潤 工 社	向井田健一………… (30) 佐藤 守之 飯島 晶子 安藤 秀夫 安保 信之
【研 究 報 告】	シクロデキストリン包接体化合物の生成に及ぼす粉体ロール混合効果……………	静 岡 県 立 大 学	野澤 靖夫………… (37) 岸本 英之 武田 倫世
【参 考 資 料】	バブルを応用した微粉末製造法……………	西 東 京 科 学 大 学 広 島 工 業 大 学	落合 鐘一………… (45) 上野 學
【総 説】	粉碎による微粒子, 超微粒子製造の考え方……………	山 形 大 学	神田 良照………… (49)
【総 説】	鉄鉱石焼結プロセスにおける碎成物粒度制御の現状と関連する最近の研究……………	東 北 大 学	葛西 栄輝………… (64) 齋藤 文良
【随 筆】	粉碎と地球環境……………	名 古 屋 大 学	外山 茂樹………… (73)
【参 考 資 料】	カーボンブラックの高濃度空気輸送……………	大 阪 産 業 大 学	森川 敬信………… (77)
【総 説】	最近の空気輸送研究の理論的動向……………	九 州 工 業 大 学	富田 侑嗣………… (81) 李 輝
【参 考 資 料】	カスケードインパクターのデータ処理……………	広 島 大 学	吉田 英人………… (90)
【総 説】	乾燥操作の基礎理論(I)……………	京 都 大 学	桐柴 良三………… (95)
【総 説】	生活性物質の制御放出……………	九 州 工 業 大 学	東條 角治………… (120)
【総 説】	液相凝集微粒子の分散手法……………	九 州 工 業 大 学	東谷 公………… (124)

【総 説】	電子写真用トナーにおける粉体工学(Ⅱ) —最近の電子写真用トナーの帯電性—	日本工業大学 轡田 昇	(133)
【随 筆】	欧米見聞録・見たまま・感じたまま	宮城工業高等専門学校 丹野 浩	(146)

＜特集＞ 微粉碎における高性能化

粉碎におけるエネルギー効率の考え方	名古屋大学 神保 元二	(150)
粉碎限界に関する一考察	名古屋工業技術試験所 桑原 好孝	(159)
湿式粉碎操作にともなう諸現象	ホソカワミクロン 横山 豊和	(165)
ナノパウダープロセスにおける超微粉碎	松下電器産業 銅 釘宮 公一	(177)

【製品紹介】	新しくホソカワミクロングループに加わった ビーベックス社の製品について	ホソカワミクロン 粉体システム事業部	(181)
【ニュース】	環境集塵用新製品, 新技術紹介	ホソカワミクロン 環境システム事業部	(192)
【新製品紹介】	粉体特性測定装置 パウダテスタ PT-N 型	ホソカワミクロン 粉体工学研究所	(193)
【新製品紹介】	ホソカワ防虫・防塵システム ホソカワ ニュース	ホソカワミクロン 環境システム事業部	(198) (199)
豆 ニ ュ ー ス	第25回 粉体工学に関する講演討論会		(191)

特許一言メモ	「ルイ・ヴィトン」のにせもの (No. 122) …(19) サービスマークの登録制度実施さる (No. 123) (29) 特許出願人の識別ラベル (No. 124) …(44) 「カップヌードル」の特許切れ (No. 125) …(48) 電子出願の公開公報 (No. 126) …(72) 特許の電子出願, その後 (No. 127) …(80) 「オイルインモーター」 (No. 128) …(94) 公開公報 9 CD-ROM 発行予定 (No. 129) …(158) 「オートフォーカス」訴訟 (No. 130) …(176)
--------	--

Original Reports :

• Model simulation of ball motion in a tumbling ball mill under high and low gravity	H. Hashimoto	(4)
	R. Watanabe	
• Formation of Fine Particles of Slightly Soluble Medicines by Dry Ball-Milling	A. Ikekawa	(12)
	E. Yoshino	
• Sintering of Superconducting Fine Particles in the Bi-Ca-Sr-Cu-O System Prepared by Spray Pyrolysis	K. Okuyama	(20)
	M. Shimada	
	N. Tohge	
	M. Adachi	
• Enhancement of Solid Acid Strength and Stabilization of Constituent Particles of Zirconias and Other Oxides through Coordination with Inorganic Anions	K. Mukaida	(30)
	M. Sato	
	A. Iijima	
	H. Ando	
	N. Anbo	
• Effects of Powder Roll Mixing to Cyclodextrin Molecular Complexation	Y. Nozawa	(37)
	M. Kishimoto	
	M. Takeda	

【表 紙】 粉体特性測定装置パウダテスタ PT-N 型. (関連記事を193頁に掲載していますので御参照下さい)

粒子系工学



増田 弘昭
Hiroaki Masuda

森羅万象すべてのものは粒子からなる。粒子として扱わないのは便宜上のことにすぎない、という気がして来る。最近の家庭向けテレビ番組でも、任意の物体の一部をどんどん拡大していくと粒子が見える。しかも球形の、多数の、整然と配列された、あるいは空間でブラウン運動している、といったものが分かり易く紹介されるようになった。

最近改訂された広辞苑第4版には依然として取り上げられていないが、「粉体」という言葉もさほど抵抗なく使われることが多くなった。この意味を説明するのにいつも何か難しさを感じているが、この調子でいけば、いずれその必要もなくなりそうな気配である。

昔は「もの」の粒子としての特性を考えないでも役にたったが、最近は粒子として考えると、もっと役に立つ、もっといろいろなことができるということがわかり始めたということであろう。比重2、粒径 $1\mu\text{m}$ の粒子、 1mg は約 10^9 個、すなわち10億個になるので、配列さえ制御できれば、それぞれの粒子が+、-あるいは白、黒の違いを持つだけで、 2^{10} 億乗通りの違いが表せる。これは、 1mg の粉体粒子にこれだけの機能をいずれは持たせられるということにもなる。ただ、1列にならべたのでは端から端まで 1km で、問題である。球に造粒すれば直径約 1mm であるが、表面の粒子と内部の粒子で機能が異なるであろう。機能を発現させ

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) 753-5565

るにはいろいろな障害も考えられるが、一次粒子の大きさを変えればもっと多様になるし、以下、同様にすすめれば気の遠くなるような可能性があることが感ぜられる。

表題の粒子系工学は流体系に対応してあげてみたものである。流体系と粒子系に分けると、今後の希望は後者にあるといっても異論はでないだろうと思っている。従来から、粉体工学は粒子それぞれの問題も扱っているのですが、粉体工学のままでも良いのであるが、粒子のほうがより広い問題をとらえられるような気がしている。最近の傾向でいえば、微粒子工学とするのも良いが、やはり粒子のほうが広い。

さて、粒子が多数集まって、それぞれ相互に影響しあうようなシステムは自然の中にも社会生活の中にも流体システムに負けないくらい多い。実際上あるいは工業プロセス上は言うまでもなく、子供の遊びにおいても必須のものである。最近はどうかよく知らないが、私が子供の小さい頃は砂場で、きれいな粉づくりや、団子づくりなど、いろいろな工夫をしながら、かなりの時間を使って遊んでいた。当の本人は忘れていであろうが、忘れていても、私はいまでも子供達にとって必須の遊びであると思っている。そこには水遊びにはない、いろんな工夫があったはずであるから。

ところで、粒子系の取り扱い、流体系に比べて、格段に難しい。そこで、何とか流体に近づけ、既往の技術を使おうとする。これは当然といえば当然であり、できるだけシンプルな方法を役立てるのは重要なことである。しかし、流体技術はすでに多大な研究費をつぎ込ま

れ、十分発展してしまったように見受けられる。これに対し、粒子系はどうであったか。

西沢潤一先生（現東北大学学長）の著書の中に、本当に新しい研究には研究費はなかなか出ないものであるという話があった。一気に研究費が投入できるのは、後追い研究だけである。せいぜい銅鉄主義であろう、ともいわれている。

なるほど、と納得するとともに、本当に新しい研究、日本独自の研究を育てるためにも世間の反省があればと思う。いっぽうで、なかなか研究費が当たらないのも仕方がないか、と悟りの境地に入る。この研究は重要だ、という直感はあるとしても、当の本人もどのように発展し、応用されるか、はっきり自信をもって説明できないのであるから、研究費を出すほうも大変であろう。しかし、口上書だけが魅惑的な研究に感わされないように願いたいものである。それと、世界中でやっているから、という理由だけの優遇も問題である。

日本の粉体工学はかなり独自のものをもっているし、粒子系工学を推進する環境も着々と進みつつある。本当に新しいものを作っていくには、あらゆる可能性を着実に考察していくべきで、過去に積み重ねられたものをご破算に願ひましては、というものではなからう。ただ、次世代に残して行くべき情報の選択には頭を悩ますところがある。

粒子系工学と流体系工学をならべると、確かな証拠は例の通りないのであるが、直感として粒子系工学に未来があると思える。光の波動性と粒子性の関係に似たようなものかも知れないが。

高重力および低重力下における転動ボールミルの ボール運動のモデルシミュレーション

Model simulation of ball motion in a tumbling ball mill under
high and low gravity

橋 本 等* 渡 辺 龍 三**
Hitoshi Hashimoto Ryuzou Watanabe

Abstract

Ball mills are used for mechanical alloying of premixed elemental metal powders. The impacting action of milling balls is presumed to play a decisive role in the mechanical alloying process. To study the impacting action of balls during milling of metal powders, the ball motion in a tumbling ball mill and in a planetary ball mill were analyzed by means of a model simulation. In the simulation, trajectories of the ball paths, the impact frequency and the impact velocity in the tumbling milling under high gravity and under low gravity were calculated and compared with those under normal gravity in order to study the role of gravitational force in the tumbling milling. Those in the planetary milling were also compared with those in the tumbling milling under high gravity to study the analogy of the planetary milling with the tumbling milling. As a result, the trajectories of ball paths in the tumbling milling were found to be independent on the gravitational force, while the impact frequency and the velocity were strongly dependent on it. The impact frequency and the velocity of the balls in the planetary milling were found to be very analogous with those in the tumbling milling.

1. はじめに

転動ボールミルは、様々な分重で最も広く使われている粉砕・混合機の一つであるが、メカニカルアロイング (Mechanical alloying, MA)¹⁾による機能性材料の開発、製造にも使用されている。メカニカルアロイングは、1970年、米国 INCO 社の Benjamin²⁾ によって粒子分散強化型超合金の製造法として提唱され、現在大型転動

ミルによる量産が行われている。金属素粉末を製造しようとする合金組成の割合に混合し、これを不活性雰囲気 (不活性ガス、真空) 中でボールミリングすることにより、固相状態で合金構成成分を超微細に混合し、固相拡散反応を起こさせて合金を製造する方法である。従来の溶解による合金製造法と異なり、固相状態で合金を製造できるため、融点や比重が極端に異なる成分間の合金化が原理的には可能である。また、アモルファス合金や従来非固溶とされる成分間の合金といった非平衡相が形成されることが明らかにされており^{3,4,5)}、メカニカルアロイングは、機能性材料開発および製造法として極めて高いポテンシャルを有している。

メカニカルアロイングのメカニズムは条件によって異

* 東北工業技術試験所
(〒983 仙台市宮城野区菅竹4-2-1)
Tel. (022) 237-5211

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

なるが、おおよそ次のように考えられる (Fig. 1). ミリング初期に、金属素粉末粒子はボールの衝撃作用によって鍛造され、扁平な粒子が形成される (Fig. 1(a)). 鍛造によって作り出された清浄な金属表面はボールの衝撃作用によって容易に凝着を起こすため、ボールやミル容器表面に扁平粒子が圧着され、層状組織 (ラメラ) をもつ複合コーティングを形成する (Fig. 1(b)). コーティングはボールの衝撃作用によって繰り返し鍛造され、ラメラの微細化が進行する (Fig. 1(c)). また、鍛造によって加工硬化したコーティングは、ボールの衝撃作用によって破壊し、はく離してラメラをもつ複合粒子が形成される (Fig. 1(d)). これらの粒子とコーティングは、ボールの衝撃作用によって鍛造、破壊、圧着を繰り返しながら、次第に超微細ラメラをもつ粒子、コーティングに変化する (Fig. 1(e)). ボールの衝撃作用は、こうした組織と形態の変化を起こすだけでなく、転位や点欠陥の導入および結晶格子ひずみの蓄積により原子の固相拡散を促進する⁶⁾. 超微細ラメラ内の異種成分界面で原子の固相拡散により合金が生成する (Fig. 1(f)).

以上のように、合金の形成にはボールの衝撃作用が重要な役割を果たしており、ボールの運動を上記の各段階に対して最適な状態に制御することによって、メカニカルアロイングプロセスの高効率化が可能になると考えら

れる。また、合金組織の制御 (アモルファス相の形成、超微細結晶粒組織の形成など) による新機能 (高靱性、超塑性など) 発現の可能性が非常に大きい。アモルファス相の形成は、ボールの衝撃エネルギーを決めるミリング条件 (遊星ボールミル回転速度⁷⁾、ボールミルの種類⁸⁾、使用ボールサイズ⁹⁾ に左右されることが明らかにされている。プロセスの高効率化や新機能発現のための組織制御を実現するためには、種々のミリング条件下におけるメカニカルアロイング過程の解析とミリングボール運動の解析が不可欠である。しかし、ミリング中のボールの運動は極めて複雑であり、ボールの衝撃速度、衝撃力、衝撃エネルギー、衝撃頻度などの衝撃作用を検討する上で必要な情報を得ることは、現在の測定技術レベルでは極めて困難と思われる。

そこで、本研究ではボールの運動を解析する手段として有望と思われる離散要素法 (Discrete element method, DEM)¹⁰⁾ の概念をベースにしたモデルシミュレーションを金属粉末の転動ボールミリングに適用し、個々のボールの運動をシミュレートする試みを行った。

モデルシミュレーションの利点の一つは測定困難の物理量を推定できることであるが、最大の利点は実験が困難な条件下における物理量の推定が可能なことである。たとえば、転動ミルのボールの運動に大きな影響を及ぼすと考えられる重力を制御することは、ロケットやスペースシャトルを用いない限り不可能であるが、シミュレーションでは可能である。そこで、本研究ではシミュレーションの利点を最大限に活かし、重力加速度を種々 (0.1, 1.0, 10倍) 変化させて計算を行い、転動ボールミリングに果たす重力の役割を解析した。また、擬似的に“高重力下における転動ボールミリング”を実現する装置として、ミル容器の公転による遠心力を利用する遊星ボールミルがあるが、実際に遠心力が作用するのは、公転しているミル容器に対してであり、ボールには直接作用しない。したがって、そのボールの運動を転動ミルと同様に考えてもよいかという点については、想像の域を出ていない。そこで、遠心力がミル容器中心で重力の10倍となる条件下で遊星ミルのボールの運動をシミュレートし、重力が10倍の場合の転動ボールミルのシミュレーション結果との比較を行った。

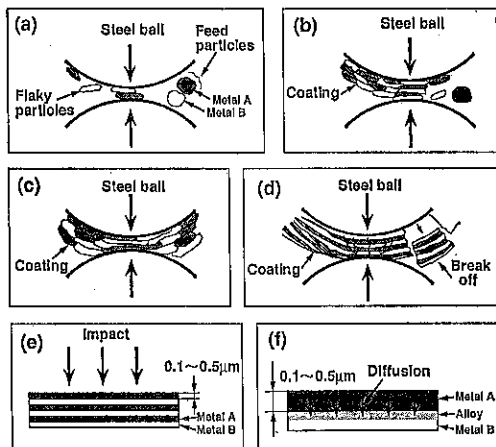


Fig. 1 Schematic illustration showing mechanical alloying process; (a) formation of flaky particles, (b) formation of lamellar coating, (c) refinement of lamellae, (d) break off of work-hardened coating and formation of lamellar particles, (e) more refinement of lamellae and mechano-chemical activation, (f) formation of alloy phase by solid-state diffusion.

2. モデルシミュレーション

2.1 金属粉末ミリングによるボールの衝撃エネルギー消費のモデル化

金属粉末の合金化は、ボールの衝撃作用によって進行する。逆にいえば、ボールの衝撃エネルギーは金属粉末

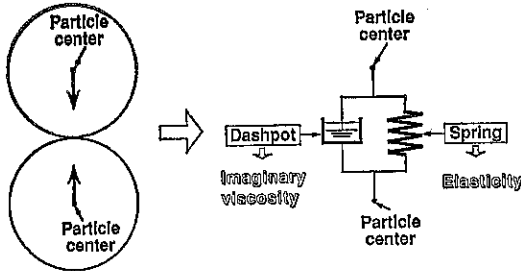


Fig. 2 Visco-elastic model for energy consumption during collision of particles (Cundall model)

のミリングによって消費され、ボールの運動は粉末によるエネルギー消費の影響を受ける。Cundall ら¹⁰⁾は、エネルギー消費の影響を受ける岩石粒子集合体の動力学的挙動を離散要素法を用いたモデルシミュレーションにより解析した。Cundall らは、岩石粒子の衝突接触時の衝撃エネルギー消費を Fig. 2 に示したモデルで表した。球形岩石粒子の接触部にバネとダッシュポットからなる仮定の粘弾性要素があると考え、粘弾性要素は減衰振動を起こし、エネルギーが消費される。ダッシュポットの粘性係数は減衰が最も速くなるように決められている¹¹⁾。

金属粉末をミリングする場合はエネルギー消費の大部分は粉末またはコーティングの鍛造によって生じる。この場合、鍛造によるエネルギー消費は、ボールが衝突して最大圧縮点に達するまでの圧縮過程でのみ起こり、最大圧縮点通過後のボールの反発過程では鍛造によるエネルギー消費は起こらない。本シミュレーションではこの点を考慮して、Cundall らの粘弾性要素の中で粘性を表すダッシュポットが圧縮過程でのみ作用し、反発過程では作用しないモデルを用いた。ボール同士またはボールとミル容器壁面の衝突接触部に仮定の粘弾性要素を考えると、バネ要素による弾性反発力は、Hertz の接触理論を用いて次のように表すことができる¹²⁾。

$$f_{ei,j} = K_{ij} d_{ij}^{3/2} \quad (1)$$

$$K_{ij} = \frac{1}{3} \left(\frac{R_i R_j}{R_i + R_j} \right)^{1/2} \left(\frac{E_i}{1 - \nu_i^2} + \frac{E_j}{1 - \nu_j^2} \right) \quad (2)$$

ここで $f_{ei,j}$ [N] は、ボール i ($i=1, 2, \dots, n$) と j ($j=0, 1, 2, \dots, n; j \neq i$; ただし、 $j=0$ はミル容器壁面を表す) の接触面に作用する弾性反発力を表し、 d_{ij} [m] は接触部の局所的な変形によってボール i と j が荷重方向に互いに接近した距離、 R_i [m]、 R_j [m] はそれぞれボール i と j の半径 (ただし、ミル容器半径 R_0 はボール半径に比べて実質的に無限大とした)、 E_i [Pa]、 E_j [Pa] はヤ

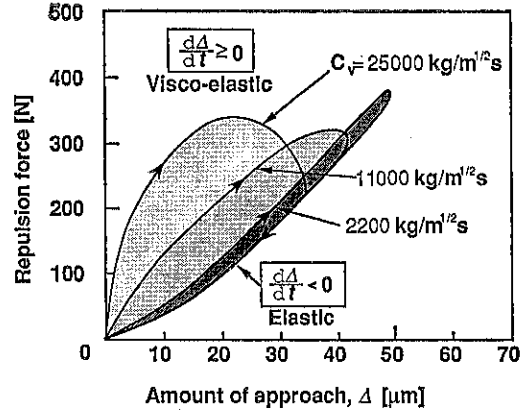


Fig. 3 Load-deformation curves calculated by the model simulation

ング率、 ν_i, ν_j はポアソン比である。式(1)と一般にバネに適用される Hooke の法則 (バネの復元力=バネ定数×バネの変位) を比較すると、式(1)の係数 K_{ij} [N/m^{3/2}] をバネ定数、 $d_{ij}^{3/2}$ [m^{3/2}] をバネの変位とみなすことができる。バネに並列結合されたダッシュポットによる粘性抵抗力は、一般にバネの変位速度に比例するから、本モデルでは次式(3)で与えることにした。

$$f_{vi,j} = C_v \frac{d d_{ij}^{3/2}}{dt} \quad (3)$$

ただし、 $f_{vi,j}$ [N] はボール i と j の衝突接触面に作用する粘性抵抗力を表し、圧縮過程 ($d d_{ij}/dt \geq 0$) でのみ値をもち、反発過程 ($d d_{ij}/dt < 0$) では、 $f_{vi,j} = 0$ とする。比例係数 C_v [kg/m^{1/2}s] はいわば粘性係数に相当する。このモデルでは、Fig. 3 に示したように、ボールの衝突時に作用する力は、圧縮過程では粘性抵抗力和弾性反発力の合力となり、反発過程では弾性反発力だけになる。そのため、荷重-変位曲線はヒステリシスループを描く。ループに囲まれた面積が金属粉末の鍛造によって消費されたボールの衝撃エネルギーに相当する。このエネルギー消費は金属粉末の充てん量や性質 (延性など) によって変化するとと思われるが、ダッシュポットの係数 C_v の値を変化させることによってエネルギー消費を変化させることができる。Fig. 4 には、このモデルを用いて計算したエネルギー消費率と衝撃力の関係を係数 C_v の値をパラメータとして示した。また、等衝撃速度線を示した (ボールは直径 12.7 mm の鋼球とした)。図から、12.7 mm の鋼球同士の衝突の場合、衝撃速度が 0.1~10 m/s の範囲では係数 C_v の値を $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ kg/m^{1/2}s と変化させることによって、エネルギー消費率を約 10~90% に変化させることができることがわかる。本シミュレーションでは $C_v = 5 \times 10^4$ kg/m^{1/2}s

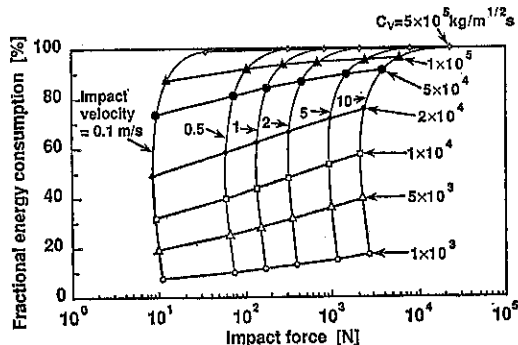


Fig. 4 Fractional energy consumption during impact of two 12.7 mm steel balls calculated by visco-elastic model

として計算を行った。なお、Cundallらは接触面の接線方向に対しても仮定の粘弾性要素を考えたが、本シミュレーションでは省略した。

2.2 転動ボールミリングのモデル化

Cundallモデルに基づくボールミリングのモデルシミュレーションについては、最近相次いで研究発表が行われた¹⁸⁻¹⁷⁾。Yokoyamaら¹³⁾は、粉砕研究の立場から振動ミル内のボールの運動を2次元のモデルシミュレーションによって解析し、実験観察結果と比較した。Mishraら¹⁴⁾は、Cundallモデルに修正を加え、粉砕時の転動ボールミル内のディスクの運動をスーパーコンピュータを用いてシミュレートし、個々のディスクの運動が実験観察結果と良好に一致する結果を得た。筆者ら^{15,16)}も、離散要素法をベースに考察した方法により金属粉末ミリング時の振動ボールミル内のボールの運動を1～3次元のモデルを用いてシミュレートした。Ryuら¹⁷⁾も筆者の考察した方法により転動ボールミル内のボールの運動をシミュレートし、実験観察結果と比較した。

本シミュレーションで用いた転動ボールミルのモデル(2次元)をFig. 5に示した。ボールは直径12.7mm

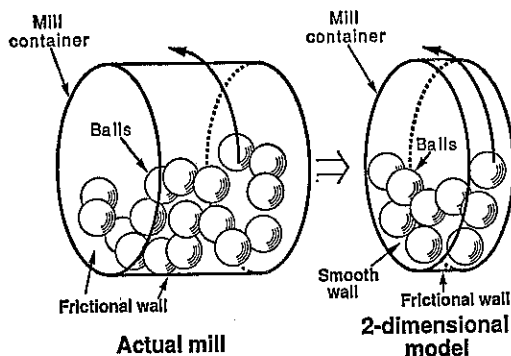


Fig. 5 2-dimensional model of tumbling ball mill

の鋼球、ミル容器は内径70mmの鋼製円筒容器で、摩擦を無視できる滑らかな端面と摩擦のある胴からなり、長さをボール径と同一にした。これによって、ボールは2次元的に運動することになる。ボールに作用する力としては、前述の粘弾性力 f_{ve} ($=f_v+f_e$)の他に、衝突接触面の接線方向に作用する摩擦力 f_f と鉛直方向に作用する重力 f_g を考える。摩擦力と重力はそれぞれ次式(4)、(5)で与えた。

$$f_{fij} = \mu(f_{eij} + f_{vij}) \quad (4)$$

$$f_{gi} = M_i g \quad (5)$$

ただし、 f_{fij} [N]はボール*i*と*j*の衝突接触面に作用する摩擦力を表し、 μ は動摩擦係数で本シミュレーションでは $\mu=0.5$ とした。 f_{gi} [N]はボール*i*に作用する重力、 M_i [kg]はボール*i*の質量(本シミュレーションでは12.7mmの鋼球として $M_i=7.47 \times 10^{-3}$ kgとした)、 g は重力加速度で、0.981, 9.81, 98.1m/s²の3つの値についてシミュレーションを行った。なお、ミル容器回転速度は次式(6)で計算される臨界速度 ω_c [rad/s]にした。

$$\omega_c = \sqrt{\frac{2g}{D-d}} \quad (6)$$

ただし、 D [m]はミル容器内径、 d [m]はボール径である。

ボール充填数は9個(充填率0.39に相当する)とし、ボールの初期位置は、次のようにモデルシミュレーションによって算出した。1)まず、静止したミル容器になるべく重力と釣り合った位置にボールを互いに接触しないように配置する。2)次に、エネルギー消費率が99.9%以上となるように粘性係数を $C_v=1 \times 10^{-5}$ kg/m^{1/2}sと

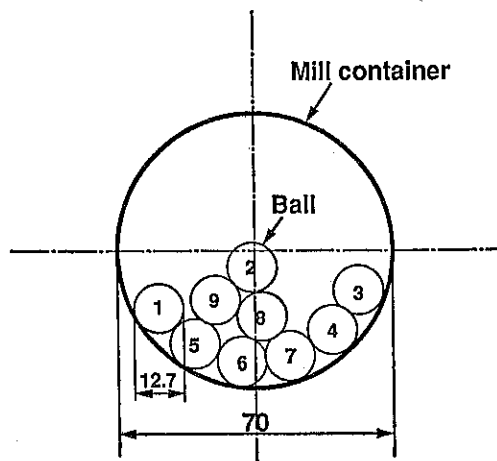


Fig. 6 Initial ball positions in stationary state balanced with gravitational force

して各重力加速度の値 (0.981, 9.81, 98.1 m/s²) に対して 2.0s シミュレーションを行う。3) シミュレーションによるボールの運動をコンピュータによるアニメーションで観察し、ボールの位置が静止したことを視覚的に確認した後、最後のボールの位置をボールの初期位置とする。このように算出した 9 個のボールの初期位置を Fig. 8 に示した。図中の数字は各ボールに付けた番号である。

2.3 遊星ボールミリングのモデル化

Fig. 7 に、遊星ボールミルのモデルを示した。ボールとミル容器は転動ボールミルと同一で、公転軸の中心からミル容器の中心までの距離を 100 mm、公転速度を 299 rpm (角速度=31.32 rad/s) とした。公転による遠心力はミル容器中心で重力の 10 倍である。ミル容器の自転は公転と逆方向とし、重力を 10 倍とした場合の臨界速度 559 rpm (58.51 rad/s) とした。また、ミル容器の公転によって容器は見かけ上の自転を生じる。この見かけ上の自転 (31.32 rad/s) を含めて臨界速度に等しくした場合、ミル容器の自転速度は 58.51-31.32=26.19rad/s (260 rpm) となる。この場合についても計算を行った。計算に用いたヤング率、ポアソン比、摩擦係数などは、転動ミルと同一にした。なお、ボールの初期位置は通常

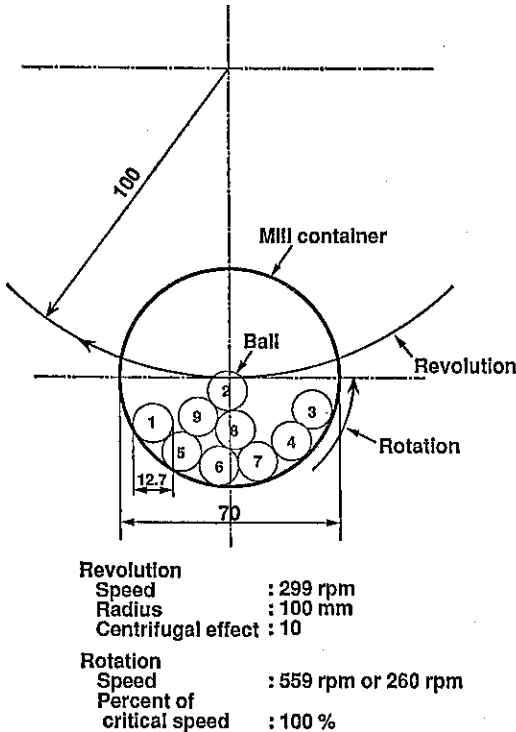


Fig. 7 Schematic illustration of a planetary ball mill used for model simulation

重力に釣合った位置としたが、ミリング中のボール運動のシミュレーションでは重力を無視した。

2.4 モデルシミュレーション

接触部の変形によってボール i と j が荷重方向に互いに接近した距離 $\Delta_{i,j}$ は、変形量がボール径に比べてかなり小さい場合には、次式 (7), (8) で近似される (Fig. 8)。

$$\Delta_{i,0} = R_i - R_0 + \sqrt{(x_i - x_0)^2 + (z_i - z_0)^2} \quad (7)$$

$$\Delta_{i,j} = R_i + R_j - \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (8)$$

ここで、 x_i [m], z_i [m] は、ボール i の中心の x, z 座標、 x_0 [m], z_0 [m] は、ボール j の中心の x, z 座標である。式 (7), (8) を時間で微分すれば、変位速度 ($d\Delta/dt$) を求めることができ、これらを式 (1)~(3) に代入してボールに作用する弾性反発力と粘性抵抗力を計算できる。また、弾性反発力と粘性抵抗力の値から式 (5) を用いて摩擦抵抗力を計算できる。

ボールに作用する力を計算できれば、運動方程式を立てることができる。

$$M_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{j=0, j \neq i}^n f_{xij} \quad (9)$$

$$M_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} = \sum_{j=0, j \neq i}^n f_{zij} \dots M_{ig} \quad (10)$$

$$I_{Mi} \frac{d\eta_i}{dt} = \sum_{j=0, j \neq i}^n R_i f_{\eta ij} \quad (11)$$

ただし、 f_{xij} [N], f_{zij} [N] はそれぞれボール i と j の

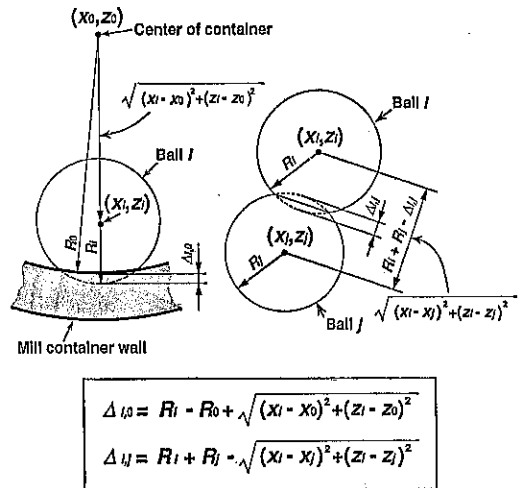


Fig. 8 Amount of approach due to local deformation in loading direction

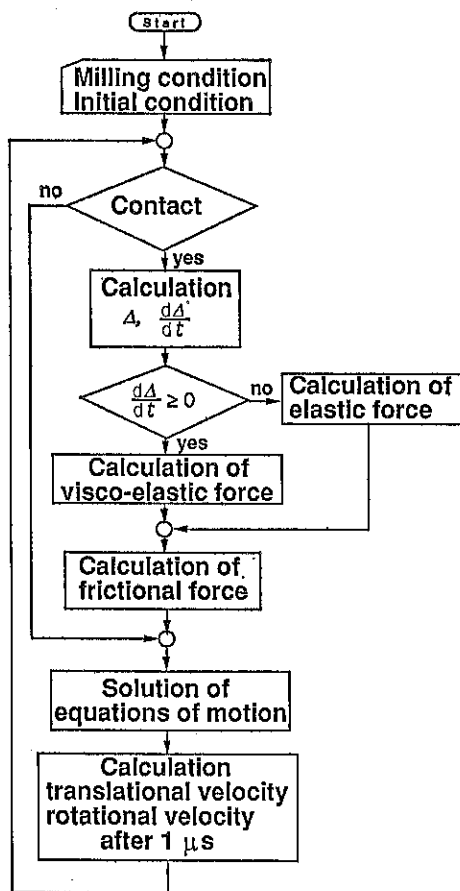


Fig. 9 Flow chart of model simulation program

接触面に作用する力（粘弾性力，摩擦力）の x -成分と z -成分， $I_{Mi}[\text{kg}\cdot\text{m}^2]$ はボール i の慣性モーメント， $\eta_i[\text{rad/s}]$ はボール i の自転速度（反時計方向の回転を正とした）， $f_{fi,j}[\text{N}]$ は摩擦力で，ボール i を反時計方向に回転しようとする場合を正，逆の場合を負とした。転動ミルでは x 座標軸を水平方向に， z 座標軸を鉛直方向にとった。遊星ミルでは x, z 共に水平方向に座標軸をとった。遊星ミルでは前述したように重力は無視した。

Fig. 9 にシミュレーションプログラムのフローチャートを示した。計算の時間ステップを $1\mu\text{s}$ とし，運動方程式を単純オイラー法で解いて $1\mu\text{s}$ 毎のボールの位置，並進速度，自転速度を計算した。また，衝突が発生した場合の衝突時刻，衝撃速度（接触面に対して法線方向および接線方向成分）を計算した。

3. モデルシミュレーション結果と考察

Fig. 10 に，重力を 0.1, 1.0, 10 倍とした場合の転動

No. 36 (1992)

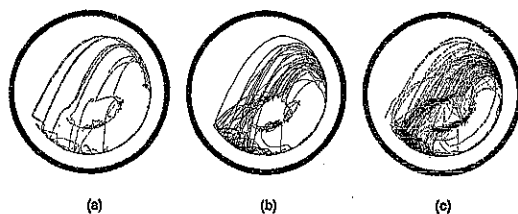


Fig. 10 Trajectories of ball paths in a tumbling mill under (a) 0.1, (b) 1.0 and (c) 10 times the normal gravity at a critical speed (Ball charge fraction, $J=0.39$)

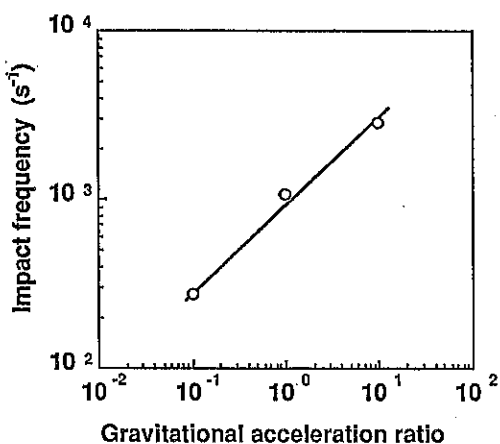


Fig. 11 Relation between impact frequency and gravity (Ball charge fraction=0.39, Mill speed=100% of critical speed)

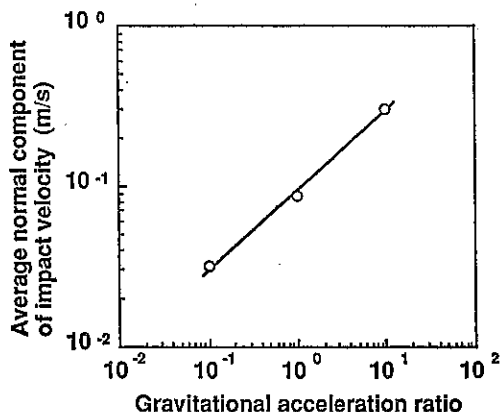


Fig. 12 Relation between average normal component of impact velocity and gravity (Ball charge fraction=0.39, Mill speed=100% of critical speed)

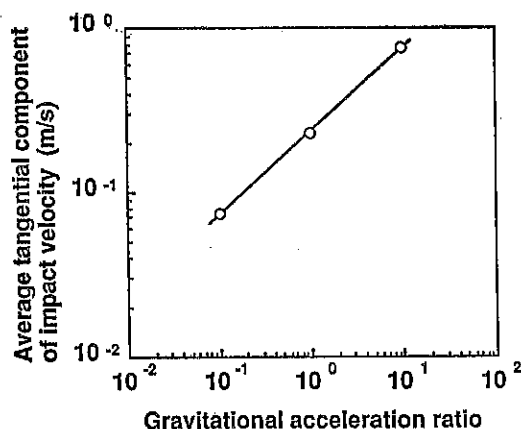


Fig. 13 Relation between average tangential component of impact velocity and gravity (Ball charge fraction=0.39, Mill speed=100% of critical speed)

ミル内のボール中心の運動の軌跡を示した。ミル容器回転速度はどの場合も式(6)で計算される臨界速度である。ボールの運動はどの場合も cataracting 状態であり、大きな差は見られない。Fig. 11, 12, 13 には、それぞれ衝撃頻度、衝撃速度（接触面に対して法線方向および接線方向成分）の平均値と重力加速度比の関係を両対数グラフ上に示した。どの場合も直線関係が成り立ち、直線の傾きを最小自乗法で算出すると、それぞれ 0.508, 0.489, 0.502 であった。ここで、ボールの衝撃頻度がミルの回転速度に比例すると仮定すると、回転速度は式(6)で計算される臨界速度であるから、回転速度は重力加速度 g の平方根に比例し、したがって衝撃頻度は重力加速度比の平方根に比例する。また、ボールの運動エネルギーがボールの位置エネルギーに比例すると仮定すると、ボールの衝撃速度も重力加速度比の平方根に比例する。最小自乗法で求めた直線の傾きがほぼ $1/2$ になったことは、これらの仮定がシミュレーション実験の範囲では

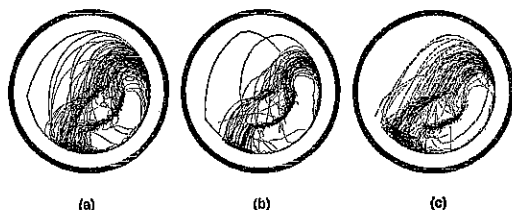


Fig. 14 Trajectories of ball paths in a planetary mill at mill speed of (a) 559 rpm and (b) 260 rpm compared with (c) those in a tumbling mill under high gravity corresponding to centrifugal force of the planetary mill,

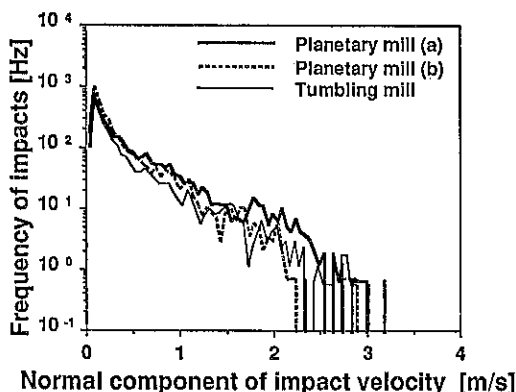


Fig. 15 Frequency distribution of normal component of impact velocity

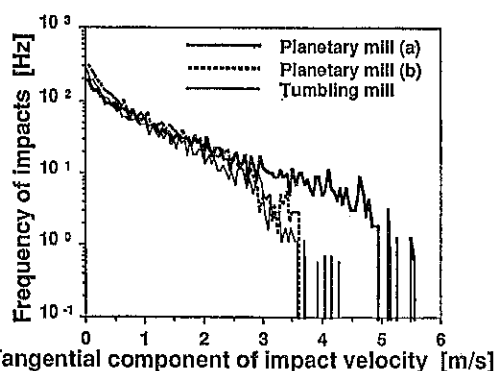


Fig. 16 Frequency distribution of tangential component of impact velocity

ほぼ成り立つことを示している。したがって、重力を10倍にすれば、ボールの衝撃エネルギーは平均10倍になり、またミル回転速度を $\sqrt{10}$ 倍にすることができる。

Fig. 14 は、遠心力をミル容器中心で重力の10倍とした場合の遊星ボールミルのボールの中心の運動の軌跡を示したもので、ミル容器の自転速度を(a)559 rpm, (b)260 rpm とした場合である。(c)は比較のため重力を10倍とした場合の転動ボールミルの結果である。遊星ミルの場合、どちらもボールの軌跡は転動ミルとは明らかに異なっている。しかし、Fig. 15, 16 に示したように、衝撃速度（法線方向成分の分布 (Fig. 15) と平均値 (Fig. 16)）を見ると、公転による見かけの自転を含めた臨界速度の場合の結果(b)は転動ミルに極めて近いことがわかる。

以上から、遊星ミルは転動ボールミルとボールの運動の軌跡は異なるが、衝撃状態（衝撃速度分布）は同様と考えると差し支えないと考えられる。

4. 結 論

重力加速度を通常の0.1倍, 1.0倍および10倍とした場合の転動ボールミル内のボールの運動をモデルシミュレーションにより解析した結果, ミル回転速度を臨界速度にした場合, ボールの衝撃頻度, 平均衝撃速度は重力加速度の1/10乗にほぼ比例することがわかった。

ミル容器の公転による遠心力がミル容器の中心で重力の10倍となる遊星ボールミルのボールの運動をシミュレートし, 重力を10倍とした転動ボールミルのボールの運動のシミュレーション結果と比較した結果, ボール運動の軌跡は異なるが, 衝撃状態(衝撃速度分布)は同様と考えて差しつかえないことがわかった。

文 献

- 1) たとえば, ASM Committee on Milling: Metals Handbook, Vol. 7, Powder Metallurgy, 1984, p. 56.; 渡辺龍三: 金属学会会報, 27 799, (1988). など.
- 2) J. S. Benjamin: Metal. Trans., 1 2943, (1970).
- 3) A. Y. Yermakov, Y. Y. Yurchikov and V. A. Barinov: Phys. Met. Metallogr. (USSR), 52 50, (1981).
- 4) C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mckamey and J. O. Scarborough: Appl. Phys. Lett., 43 1017, (1983).
- 5) C. H. Lee, M. Mori and U. Mizutani: J. Non-Cryst. Solids, 117/118 773, (1990).
- 6) R. B. Schwarz, R. R. Petrich and C. K. Saw: J. Non-Cryst. Solids, 76 281, (1985).
- 7) E. Helstern and L. Schultz: J. Appl. Phys., 63 1408, (1988).
- 8) A. W. Weeber, W. J. Haag, A. J. H. Wester and H. Bakker: J. Less-Common Met., 140 119, (1988).
- 9) 山内克久, 朴容浩, 橋本等, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, 38 42, (1991).
- 10) P. A. Cundall and O. D. L. Strack: Geotechnique, 29 47, (1979).
- 11) 木山英郎, 藤村尚: 土木学会論文報告集, 333 137, (1983).
- 12) S. P. Timoshenko and J. N. Goodier: Theory of Elasticity, 3rd Ed., McGraw-Hill, New York, 1970, p. 409.
- 13) T. Yokoyama, K. Tamura and G. Jimbo: Proceedings of the Second World Congress on Particle Technology, 1990, p. 455.
- 14) B. K. Mishra and R. K. Rajamani: KONA, 8 92, (1990).
- 15) H. Hashimoto and R. Watanabe: Mater. Trans., JIM, 31 219, (1990).
- 16) 橋本等, 朴容浩, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, 38 37, (1991).
- 17) H. Ryu, H. Hashimoto, F. Saito and R. Watanabe: 資源と素材, 107 (1991), 投稿中.

難溶性医薬品の乾式粉碎による微粒子生成

Formation of Fine Particles of Slightly Soluble Medicines by Dry Ball-Milling

池 川 昭 子* 吉 野 鋭 治**
Akiko Ikekawa Eiji Yoshino

Abstract

The effect of dry ball-milling on particle size distribution of such slightly soluble medicines as amobarbital (AB) was investigated. In the absence of any diluent, fine particles of 0.5-3 μm were obtained by 5-30 minutes of short ball-milling, and the size distribution of these fine particles depends on the chemical structure and such physico-chemical properties as melting point and hardness. Upon further ball-milling, agglomerates of 10-20 μm were formed; this was great for the medicines with low melting point. By eliminating dextran from its mixture ball-milled together for about 20 hours upon dissolution into distilled water, fine AB particles of 0.5-4 μm were obtained. Upon further ball-milling, widely size-distributed AB particles, containing much amount of both particles above 5 μm and fine particles below 0.3 μm , were obtained, whose D_{50} values were smaller than those for separately ball-milled AB. The solubility of AB in this mixture was higher than its original solubility. The change in the solubility upon ball-milling was parallel to the change in D_{50} and to formation of fine particles below 0.3 μm , and it was not parallel to the increase in the amorphous degree. These results indicate that formation of fine AB particles is promoted upon ball-milling with dextran. Transformation of the crystal state was observed only during size reduction at the first stage of ball-milling both in the presence and absence of diluents. In the case of ball-milling without any diluent, the amorphous degree increased only slightly after ball-milling separately without any diluent for more than 1 hour, when agglomeration and dispersion of the particles were repeated. In the presence of diluents, the amorphous degree increased both during size reduction at the first stage and during repeated agglomeration and dispersion upon further ball-milling.

* 昭和大学薬学部

(〒142 東京都品川区旗の台1-5-8)

Tel. (03) 3784-8203

**ファルミタリア カルロ エルバ株式会社

(〒106 東京都港区六本木1-4-30 第25森ビル)

Tel. (03)3224-7183

著者摘録

難溶性医薬品粉末（バルビツール酸誘導体，サルファ剤）の乾式ボールミル粉砕による粒度分布の変化を検討した。単独粉砕の場合には5-30分の短時間の粉砕によって0.5-3.0 μm の比較的粒度分布の狭い粉末が得られた。この分布は医薬品の化学構造，融点，固さ等の物性に依存すると思われた。さらに粉砕を続けるとこの微粉末は凝集して10-20 μm の粒子を生成し，この傾向は融点の低いほど顕著であった。アモバルピタール（AB）を大量のデキストラン（水溶性）と混合粉砕した後でデキストランを水に溶かし出して除去し，残ったABの粒度分布を検討した。この場合には約20時間粉砕すると，5 μm 以上の粒子を含まない微細なAB粉末が得られた。この微粉末をさらに粉砕すると，5 μm 以上の粒子と0.3 μm 以下の微粒子を多量に含む幅広い粒度分布を持つAB粉末が生成した。この粉末のメジアン径（ D_{50} ）は単独粉砕で得られた D_{50} の最小値より小さかった。この粉末中のABの水への溶解度はもとのABより高く，粉砕による溶解度の変化は D_{50} と0.3 μm 以下の微粒子の生成量の変化と平行であり，アモルファス化度の増加とは平行ではなかった。これらの結果から，デキストランとの混合粉砕によって0.3 μm 以下のABの微粒子の生成が促進されることが示唆された。単独粉砕でも混合粉砕でも結晶の転移は粒子の微細化が進行する初期に顕著であり，凝集，分散が繰り返される段階では僅少であった。単独粉砕では結晶化度の低下は初期には認められず，凝集，分散を繰り返す段階で僅かに低下した。混合粉砕では結晶化度の低下は初期に顕著であり，粒子が凝集，分散を繰り返す段階でも低下し続けた。

1. 緒言

日本薬局方収載医薬品で粒度の規定のあるインスリン亜鉛水性懸濁注射液のなかで2 μm 以下の無晶性粒子を含む注射液は即効性であり，10-40 μm の結晶性粒子を含む注射液は持続性である¹⁾。この場合は粒子径と結晶性のどちらが持続性をきめるファクターなのかははっきりしないが，種々の粒度分布の狭い医薬品粒子を用いることによって持続性の異なる製剤を製造することが可能であることを示唆している。粒径が0.1 μm 以下になると難溶性医薬品の溶解度は増大し bioavailabilityが増加することが期待される²⁾。一方，生物の構成要素である酵素，リボソーム，プラスミド等の微粒子は1-100 nmの範囲にあるといわれている。粒径がこの範囲まで小さくなるとこれを生体に適用する場合に大粒子とは異なる size effect が現われるかどうかは興味ある問題である。これらの問題はまだ検討されておらず，今後

の課題であると思われる。

無機粉末の粉砕による粒度分布の変化に関しては多くの報告があり，粉砕限界粒度が存在するかどうかについても議論がなされているが³⁾，有機医薬品粉末の粉砕による粒度分布の変化を検討した報告は無いように思われる。今回は難溶性医薬品粉末の粒度分布の乾式ボールミル粉砕による変化を検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

粉砕すべき医薬品としては Table 1 に示すヘキサバルピタール（HB），アモバルピタール（AB），スルファフェナゾール（SF），スルファダイアジン（SD）を，希釈剤としてはデキストラン2000（いずれも日本薬局方適合品）を使用した。これらの医薬品の水に対する溶解度と融点は The Merck Index 9th Edition の値を引

Table 1 Properties of slightly soluble organic medicines

Medicine	Solubility in water (mg/100ml)	Melting point (°C)	Density (g/cm ³)
Hexobarbital (HB)	33	145-147	1.34
Amobarbital (AB)	72	156-158	1.17
Sulfaphenazole (SF)	150(at pH 7.0, 20°C)	179-183	1.36
Sulfadiazine (SD)	13(at pH 5.5, 37°C) 200(at pH 7.5, 37°C)	252-256	1.50

用した⁴⁾。また密度は東芝-ベックマン空気比較式比重計 (930型) を用いて測定した。ラウリル硫酸ナトリウムは特級品を使用した。

2.2 方 法

医薬品粉末 (HB, AB, SF, あるいは SD) 10g, または AB 3g とデキストラン 7g の混合粉末を乾式でボールミル粉碎した。ボールミル粉碎は容量 900cm³, 内径 10cm のステンレス製ミルに密度 8.2g/cm³, 直径 2.5cm のステンレス製ボール 10個, 1.9cm のボール 30 個を上記の試料と共に挿入し室温 (20-25°C) で 95 r. p. m. でミルを回転して行った。これらの試料はシリカゲルを含むデシケータ中に保存した。これらの試料に含まれる医薬品の粒度分布はそれぞれの医薬品を飽和した 0.1% ラウリル硫酸ナトリウム水溶液に試料を分散し, 2 分間乾電池式小型ミキサーで攪拌した後 1 分間超音波処理し, 光透過式粒度分布測定器 (SKN 型, セイシン企業) で測定した。医薬品粉末の結晶化度と pH 6.0 の KH₂PO₄-Na₂HPO₄ 緩衝液への 30°C における溶解度はこれまでに得られている結果を用いた⁵⁻⁷⁾。

3. 結果と考察

3.1 単 独 粉 碎

3.1.1 粒度分布の変化

Fig. 1 は HB についての Rosin Rammler プロットである。粉碎初期に細かい方に平行移動した分布曲線は 1 時間以後は粗い方に移動し, 40 時間には再び細かい方に移動した。SD では粉碎初期には粒度分布曲線は少しずつ細かい方に移動し, 10 分後にはほぼ一定になったが, 他の試料では HB と類似の変化が認められた。

Fig. 2 は Rosin Rammler プロットから求めたメジアン径 (D_{50}) の粉碎時間による変化を示す。 D_{50} は 5 分〜1 時間で極小となりその後さらに粉碎することによって増大する傾向が認められた。この変化は融点の高い SD でははっきりせず, 融点の低い HB では最も顕著で増大, 減少を繰り返した。Fig. 3 は HB 粒子の頻度分布曲線への粉碎効果を示す。ごく初期にはもとの HB のピークが左に移動し 10-20 μ m の粒子が生成するが, 10 μ m 以下の粒子は僅かであった。2 分以後には 20 μ m 以上の粒子はほとんど無くなり, 10-20 μ m の粒子が減少し 3 μ m 以下の粒子 (1-2 μ m にピークを持つ) の頻度が増加した。さらに粉碎を続けると 3 μ m 以下の粒子の頻度が減少し, 10-20 μ m の粒子の頻度が増加した。AB, SF についても同様の変化が認められた (Fig. 4) この結果から 10-20 μ m の頻度 (f_{10-20}) と 1-2 μ m の粒子の

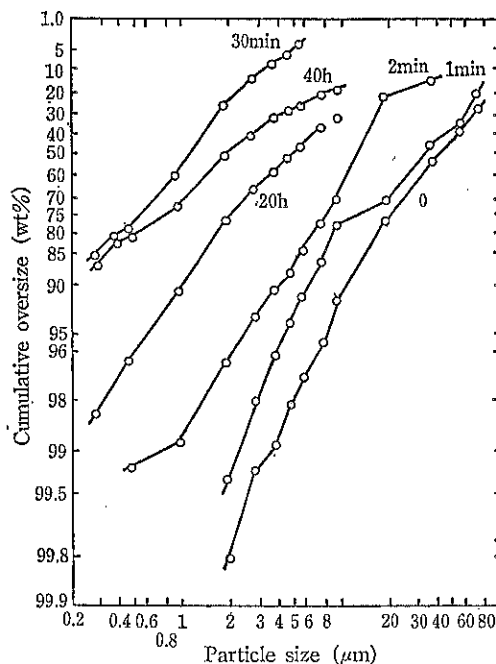


Fig. 1 Effect of ball-milling without any diluent on Rosin Rammler distribution of HB particles

The number in the figure shows the ball-milling time.

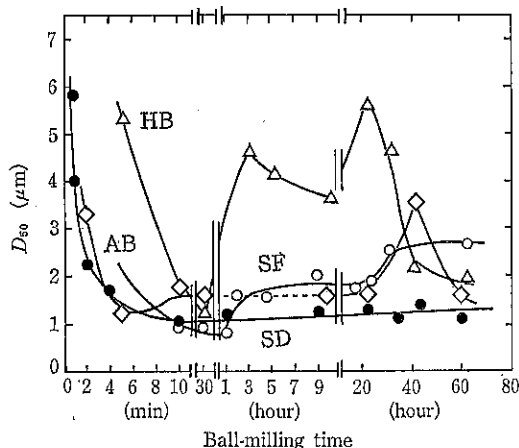


Fig. 2 Variation in D_{50} with ball-milling

頻度 (f_{1-2}) の変化によって粒度分布の変化が把握できると考えられる。また 0.5-1 μ m の粒子の頻度 ($f_{0.5-1}$) も 1 μ m 以下の微粒子生成量を示すパラメータと考えられる。Figs. 5-8 は各試料についてのこれらの頻度の粉碎による変化を示す。 f_{10-20} の増加, 減少と f_{1-2} , $f_{0.5-1}$ の減少, 増加がそれぞれ対応している。これらの図か

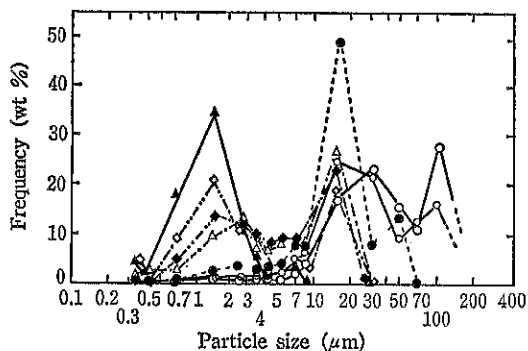


Fig. 3 Change in frequency distribution of HB particles with ball-milling in the absence of any diluent

Ball-milling time: ○ 0 min, ○ 1 min, ● 2 min, △ 5 min, ▲ 30 min, ◆ 3 h, ◇ 40 h

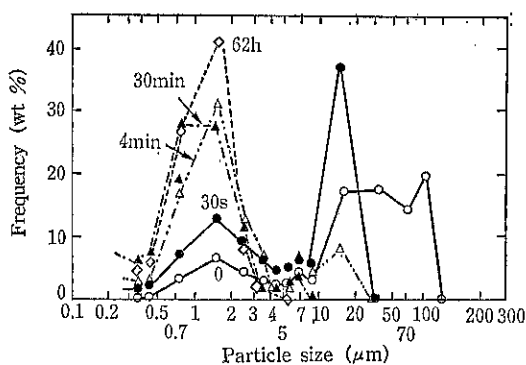


Fig. 4 Change in frequency distribution of SD particles with ball-milling in the absence of any diluent

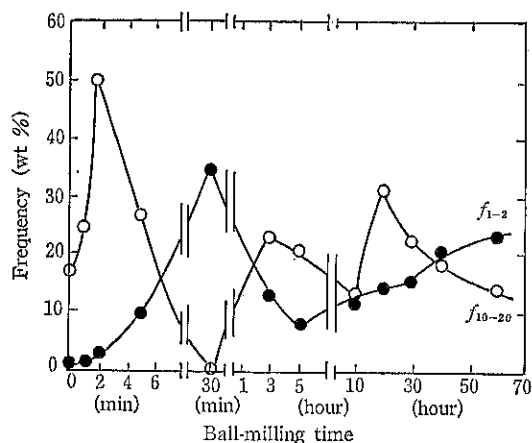


Fig. 5 Change in f_{10-20} and f_{1-2} for HB with ball-milling in the absence of any diluent

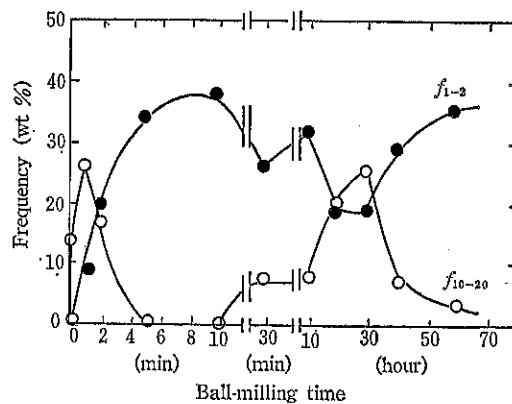


Fig. 6 Change in f_{10-20} and f_{1-2} for AB with ball-milling in the absence of any diluent

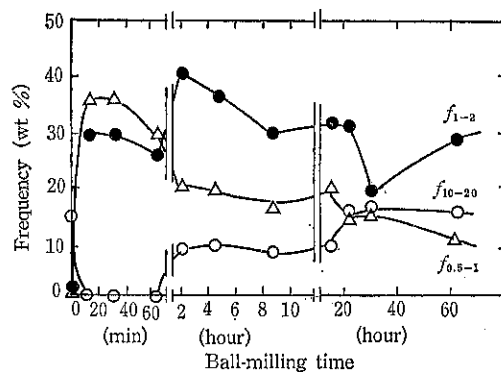


Fig. 7 Change in f_{10-20} , f_{1-2} , and $f_{0.5-1}$ for SF with ball-milling in the absence of any diluent

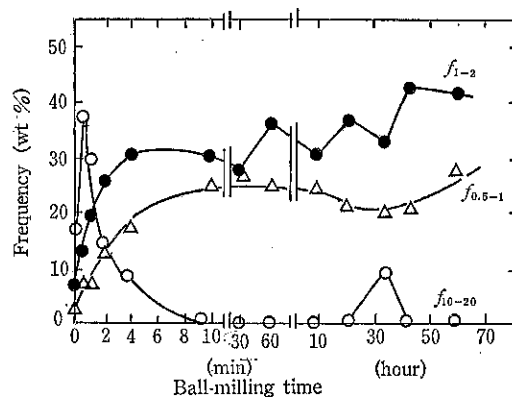


Fig. 8 Change in f_{10-20} , f_{1-2} , and $f_{0.5-1}$ for SD with ball-milling in the absence of any diluent

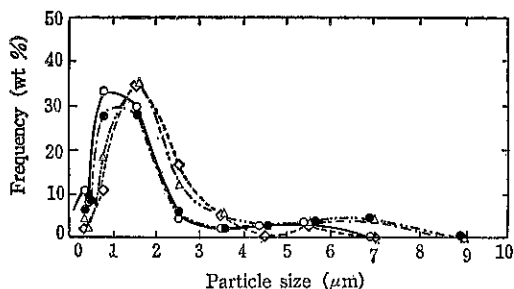


Fig. 9 Frequency distribution of medicinal particles of small size obtained at the first stage of ball-milling in the absence of any diluent

Sample (ball-milling time (min))
 $\triangle$ HB (30), $\diamond$ AB (5), $\circ$ SF (10),
 $\bullet$ SD (10)

ら、5分～1時間の粉碎ではほぼ3 μm 以下の粒子から成る比較的粒度分布の狭い粉末が得られるが (Fig. 9), さらに粉碎を続けるとこれらの微粒子と 10-20 μm の粒子の間で凝集, 分散が繰り返されることがわかる。この傾向は Table 1 において融点の低い HB, AB で顕著であり, 1時間以上粉碎した場合の f_{10-20} の値は [HB > AB > SF > SD] であり, f_{1-2} の値は [SD < SF = AB > HB] であった。この順序は Table 1 に示す融点の順序と一致し, 融点が高いほど長時間粉碎による微粒子の凝集が著しいと思われた。HB では30分までの粉碎時間での f_{10-20} の減少速度と f_{1-2} の増加速度は他の試料より小さく微粉末は生成しにくいと思われた。また粉碎時間が5～30分での AB, HB の $f_{0.5-1}$ は 20wt% 以下であり, SD, SF の $f_{0.5-1}$ より小さかった。Fig. 9 は各試料について5分～1時間の粉碎で得られた D_{50} が最小の場合の頻度分布を示す。この場合のモード径は SF, SD では約1 μm , AB, HB では1.5 μm であった。このように HB, AB と SF, SD で粉碎による微粒子の生成に差異が認められることから, 粒子の化学構造, 固さ等の物性の効果も重要と思われる。

3.1.2 粒子径の減少と物性の変化

Figs. 10～11 は前報で粉碎による AB および HB の結晶状態と pH 6.0 の緩衝液への溶解度の変化を検討した結果を引用したものである^{5,6)}。初期の30分までの粉碎では結晶化度には変化は認められず, 結晶構造が I 型から III 型に移った。この時期には粉碎による溶解度の変化は認められなかった。1時間以上粉碎すると結晶化度が 6% 程度減少し, 溶解度が 8% 程度増加した。HB では単独粉碎では溶解度の変化も多形転移も認められなかったが, 初期の1時間までの粉碎では X 線回折のピーク

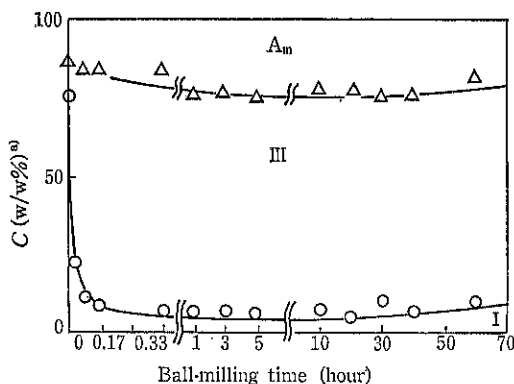


Fig. 10 Influence of ball-milling without any diluent on the solid state of AB⁵⁾

$\circ$: The content of crystal I, $\triangle$: the content of the crystal part, I: crystal I, III: crystal III, A_m amorphous part
 a) C is the composition.

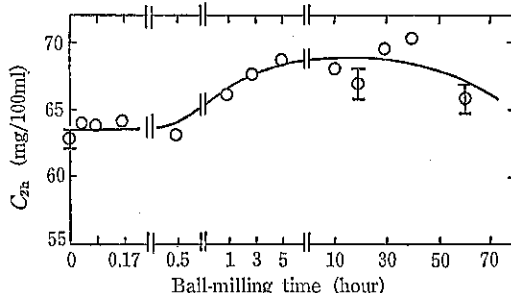


Fig. 11 Influence of ball-milling without any diluent on solubility of AB in the KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 buffer solution at 30°C⁵⁾

The concentration of AB in the filtrate of the suspension of the buffer solution increased with shaking, and it stayed nearly constant after shaking more than 2 h. C_{2h} is the concentration after shaking for 2 h.

の強度比が変化し, これに伴って平均格子攪乱振幅が減少した。1時間以上粉碎すると平均格子攪乱振幅は増加した。これらの結果を Figs. 2, 3, 5, 6 と比較すると, 初期の1時間までの粒子の微細化が進行する段階では結晶に転移するけれども結晶化度には変化が無いのに対し, 1時間以上粉碎し凝集, 分散を繰り返す時には結晶構造の乱れが増加することが示された。

3.2 混合粉碎

3.2.1 粒度分布の変化

粉碎によって粒子が微細化すると表面エネルギーが大

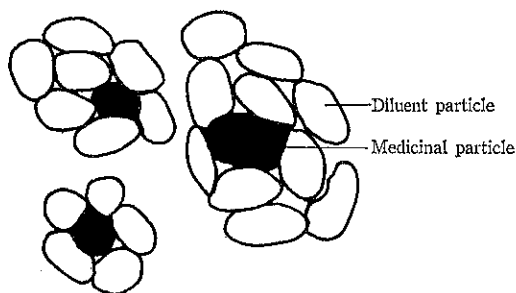


Fig. 12 The state of particles in a ball-milled mixture

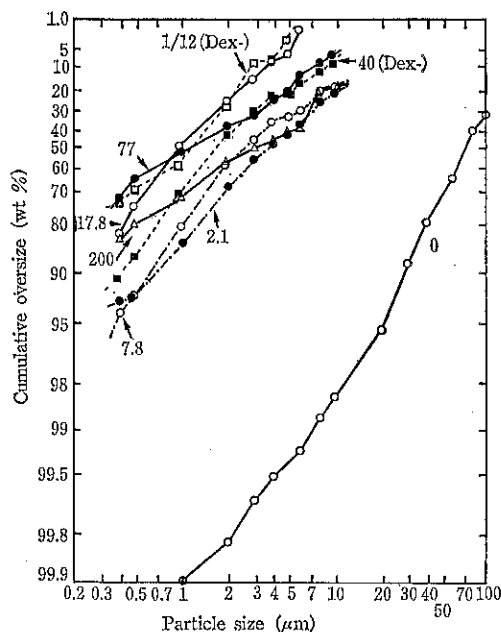


Fig. 13 Rosin Rammler distribution of AB in a ball-milled mixture with dextran The number in the Fig. shows the ball-milling time (hour).

(Dex-) shows that AB was ball-milled separately without any diluent.

きくなるため、粒子同士の凝集と微細化が釣り合って粉砕平衡が得られる。医薬品粉末を大量の水溶性希釈剤と混合粉砕する場合には **Fig. 12** に示すように粉砕平衡に近い凝集状態では医薬品の微粒子は多数の希釈剤粒子に取り囲まれるため医薬品微粒子同士の接触は減少すると思われる。この状態の粉末を水に分散すると希釈剤粒子は水に溶けてしまい医薬品の微粒子のみが残るので、単独粉砕の場合に比較してより微細な粒子が得られると考えられる。そこでABの粉砕による粒度変化に対するデキストラン2000（水溶性ポリマー）との混合粉砕の効果

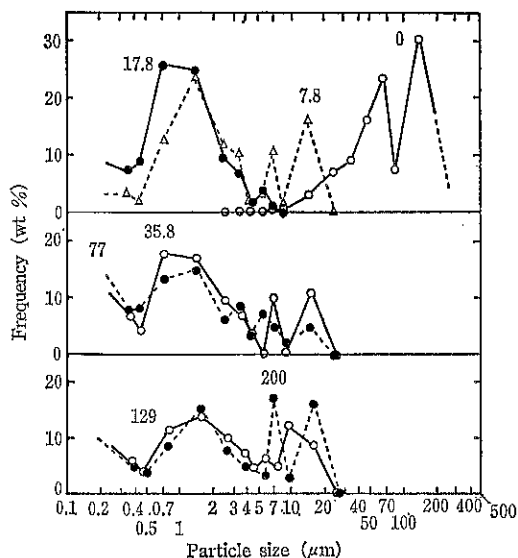


Fig. 14 Frequency distribution of AB particles in a ball-milled mixture with dextran The number in the Fig. shows the ball-milling time (hour).

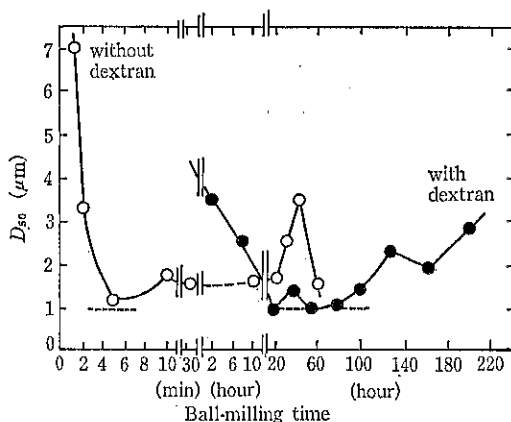


Fig. 15 Comparison between the change in D_{50} of AB with ball-milling in the presence of dextran and the change in the absence of dextran

を検討した。

Fig. 13 は混合粉砕粉末についての Rosin Rammler プロットであり、**Fig. 14** は頻度分布曲線の変化を示す。混合粉砕による AB 粒度変化は単独粉砕の場合に比較して遅く、粒度は18時間付近で最小になった。この粉末はほぼ粒子径は $0.5\text{--}4.0\text{ }\mu\text{m}$ の粒子から成り $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子をほとんど含まない比較的粒度分布の狭い粉末であった。さらに粉砕を続けるとしだいに凝集して $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が増加したが、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の

微粒子の割合も多く単独粉碎の場合より粒度分布の広い粉末が得られた。Fig. 15 は Fig. 13 から求めた D_{50} の粉碎による変化を単独粉碎の場合と比較したものである。点線(直線)は $1\mu\text{m}$ の位置を示す。 D_{50} の極小値は混合粉碎の方が小さく、この状態が持続される時間も混合粉碎の方が長かった。この状態での $0.3\mu\text{m}$ 以下の微粒子の割合は 20 wt% であり、単独粉碎での割合が 8 wt% 以下であるのに比較してかなり大きかった^{5,7)}、この値の信頼性には問題はあるけれども、デキストランとのメカノケミカルな相互作用によって表面破砕が促進され、 $0.3\mu\text{m}$ 以下の微粒子の生成が増加したと思われる。メチルセルロースとの混合粉碎によっては単独粉碎より粒度が大きく分布の広い粉末が得られた。従って、混合粉碎によってより微細な粒子が得られるかどうかは希釈剤の種類に依存すると思われる。

3.2.2 粒子径の減少と物性の変化

前報ではデキストランとの混合粉碎による AB の結晶構造と pH 6.0 の緩衝液に対する溶解度の変化を検討した⁷⁾。Fig. 16 (文献 7 より引用) に示すように、初期の 20 時間までの粉碎では I 型から III 型への転移も結晶化度の低下も共に顕著であった。20 時間以上粉碎を続けると、結晶化度は低下したが結晶の転移は僅少であった。一方、溶解度は粉碎初期には増加し 20~70 時間粉碎した

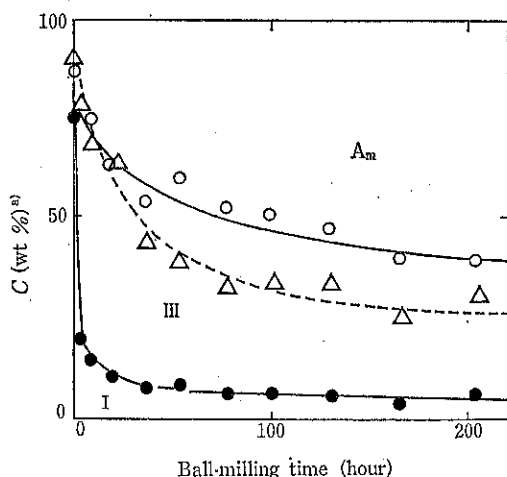


Fig. 16 Effect of ball-milling with dextran on the solid state of AB⁷⁾

- : The content of crystal I
- : The crystallinity of AB determined from the X-ray diffraction
- △: The crystallinity of AB determined from the heat of fusion
- I: crystal I, III: crystal III, A_m : amorphous part
- a) C is the composition.

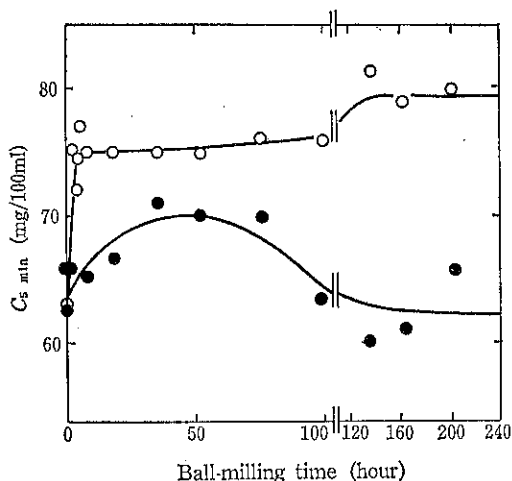


Fig. 17 Effect of ball-milling with the diluent on dissolution of AB in the KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 buffer solution (pH 6.0) at 30°C ⁷⁾

The content of AB: 30 wt%

Diluent: ● dextran, ○ MCC

$C_{5\text{ min}}$ is the concentration of AB in the filtrate of the suspension of the ball-milled mixture in the buffer solution after 5 min of shaking, when the concentration was at a maximum.

ときに極大となり、その後は粉碎時間と共に減少し、 D_{50} 及び $f_{0.5-1}$ の変化と平行であった (Fig. 17)。この変化は結晶化度の変化とは一致せず、結晶構造の乱れによるものとは考えられなかった。従って、この結果は 20~70 時間デキストランと混合粉碎した粉末中には $0.3\mu\text{m}$ 以下の微細な AB 粒子が多量に含まれるという 3.2.1 の考察の妥当性を示すと考えられる。

以上の結果から、更に温度、ボール径等の粉碎条件や希釈剤の種類、配合比等を検討することによって乾式粉碎によって得られる低分子有機粉末の粒子径や粒度分布をコントロールできる可能性が示唆される。

4. 結 言

難溶性医薬品 (HB, AB, SF, SD) を乾式でボールミル粉碎し粒度分布の変化を検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 5~30 分間単独粉碎することによって $4\mu\text{m}$ 以下の比較的粒度分布の狭い粉末が得られた。この場合のモード径は HB, AB では $1.5\mu\text{m}$, SF, SD では $1\mu\text{m}$ であり、医薬品の化学構造、融点、固さ等の物性に依存すると思われる。
- (2) (1)の粉末をさらに単独粉碎し続けてもこれ以上微細化は進行せず、 $4\mu\text{m}$ 以下の微粒子は凝集、分散を繰

り返した。この傾向は融点の低い医薬品で顕著であった。

- (3) 多量の水溶性希釈剤（デキストラン）と混合粉碎することによって 0.3 μ m 以下の微粒子を多量に含むより微細な粉末を得ることができた。
- (4) 単独粉碎では、初期の粒子の微細化が進行する段階では結晶の転移は認められたが結晶化度は変化しなかった。さらに粉碎を続け凝集、分散を繰り返す段階では結晶転移は認められず、結晶化度がわずかに低下した。混合粉碎では粒子の微細化が進行している段階で結晶の転移も結晶化度の低下も顕著であったが、凝集、分散を繰り返す段階では結晶化度の低下のみが認められた。

引用文献

- 1) “第十二改正日本薬局方解説書”，広川書店，C-224—C-229 (1991)
- 2) 松浦良平，近藤保：“コロイド科学”，広川書店，p. 151 (1959)
- 3) 神保元二，柴田智彦：粉体工学会誌，22，362 (1985)
- 4) “The MERCK INDEX • Ninth Edition”，Merck (1976)
- 5) Ikekawa A., and S. Hayakawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 2587 (1981)
- 6) Ikekawa A., and S. Hayakawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 3566 (1983)
- 7) Ikekawa A., and S. Hayakawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 1261 (1982)

特許一言メモ No.122

——「ルイ・ヴィトン」のにせもの——

バッグなどで有名な「ルイ・ヴィトン」のにせものを製造販売していたとして兵庫県警と尼崎署は吹田市の量販店経営U氏と大阪市O氏を商標法と不正競争防止法違反の疑いで逮捕した。調べでは二人はにせ商標のついたビニールの原反や金具を外国で買いつけ、にせもの「ルイ・ヴィトン」バッグを多量に製造し、本物の三分の一の値段で売り不正に利益を得ていたという。

(朝日 平3.3.18)

特許権の侵害事件は権利者の告訴によって行われる。商標権の侵害は権利者の告訴のほか、その代理店・消費者などの告発や、詐欺または窃盗、傷害事件の場合と同様に検察当局がみずから捜査し、起訴する、いわゆる公訴罪であり、懲役または罰金が科せられる。ここには商

標は権利者だけでなく需要者の利益も守るという面があり、特許権など当事者間での争いとは権利の性格が異なっている。また、商標権は特許の存続期間最長15年、ないし20年の権利と異なり、更新によって半永久的に権利保持ができ、使いようで強い権利となる。(特許室)



(商標登録 第2130917号 ほか)

噴霧熱分解法によるビスマス系 酸化物超伝導微粒子の焼結特性

Sintering of Superconducting Fine Particles in
the Bi-Ca-Sr-Cu-O System Prepared by
Spray Pyrolysis.

奥山喜久夫* 島田 学* 峠 登** 足立 元明***
Kikuo Okuyama Manabu Shimada Noboru Tohge Motoaki Adachi

Abstract

Fine particles with a composition of $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ were prepared by the spray pyrolysis method using an aerosol flow reactor with different particle preparation conditions. The sintered bodies were made from the particles with different morphology and size, and their packing density, internal structure, crystalline phase, magnetic susceptibility were examined. The pellets sintered from the particles obtained under a humped temperature distribution of a reactor provided a higher packing density, and its superconducting characteristics showed similar ones of the pellets sintered from the powders by the solid state reaction.

1. はじめに

Y-Ba-Cu-O 系, Bi-Ca-Sr-Cu-O 系, Tl-Ba-Ca-Cu-O 系の酸化物超伝導体は, 液体窒素温度以上の高い超伝導臨界温度を持つ高温の超伝導体として, その発見以来大きな関心を集め, 一時のブームと言うべき状態は過ぎたものの, 現在もおお精力的に研究されている。ただ, 最近では薄膜化や微粒子化など, 実用を目指した合成プロセスの開発および確立に関心が移ってきており, 超伝導セラミックス成型体用の原料粉末としては, 組成が

均質で, 粒径がサブミクロンオーダーで揃っているものが要求されている。また, セラミックス系超伝導体をリード線またはワイヤの形で実用化するには, 高品質の原料粉末を金属シース管に封入し, 細線に加工した後, 熱処理, 焼結することが必要となる。

以上のように, 酸化物超伝導体の結晶材料を応用したエレクトロニクス・デバイスの開発を目指すうえで, 不純物の少なく結晶構造のはっきりした微粒子を連続的に, 迅速に製造できるプロセスの開発が現在重要な課題になっている。原料の粉末は, 一般的には, 固相反応法, 液相法, 気相法などにより合成される。しかし, 固相反応法で均質なものを作製するためには仮焼, 粉碎操作を繰り返すことが必要となり, その結果結晶構造は十分発達するが, 不純物の混入や微細化が困難であるという欠点が生じる。また粒子の形状も不規則な非球形となる。とくに超伝導の微粒子の場合は, 不純物の混入にはとくに注意を払う必要があり, 液相法のゾルゲル法では生成過程での不純物の混入により現在のところ直接超

* 広島大学工学部化学工学科
(〒724 東広島市鏡山1丁目4番1号)
Tel. (0824) 22-7111

** 大阪府立大学工学部応用化学科
(〒591 堺市百舌梅町4丁目804)
Tel. (0722) 52-1161

*** 大阪府立大学付属研究所
(〒593 堺市新家町174-16)
Tel. (0722) 36-2221

伝導の結晶相をもつ微粒子の製造は困難となっている。著者らは、液相法として分類されている噴霧熱分解法により、サブミクロンオーダーの酸化物超伝導微粒子の製造を試み、化学組成が均一で、溶液の濃度を変えることで粒径を制御でき、連続的に微粒子を製造できることを明らかにした^{1)~3)}。さらに、微粒子の特性制御についても検討し、酸素分圧と反応温度による生成結晶相および形態の変化、表面状態、サイズの制御などが明らかにされた^{4),5)}。気相法としては、CVD法が代表的であるが、主に薄膜の製造に用いられており、微粒子の製造法としては微粒子の沈着損失による収率の低下が著しいために実用上問題がある。

本研究では、まず、噴霧熱分解法において反応炉の温度分布やキャリアガスの流量を変化させることにより、結晶相および形状が制御された微粒子を製造した。次に、これらの微粒子を用いてペレットを作製し、その焼結体の特性を評価し、固相法により製造された微粒子の焼結特性との比較を行い、噴霧熱分解法により製造された微粒子の形態および特性が焼結特性に与える影響を検討した。

2. 実験方法

Fig. 1 に微粒子の製造装置を示す。製造装置は、超音波噴霧装置、噴霧により生成された液滴の分級装置、

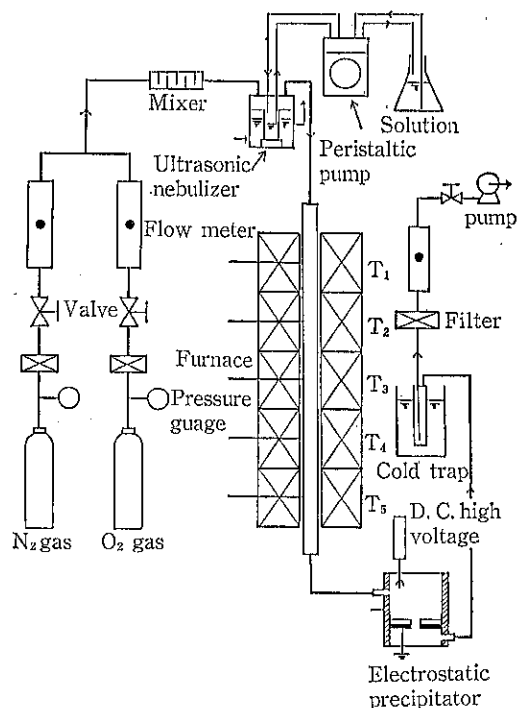
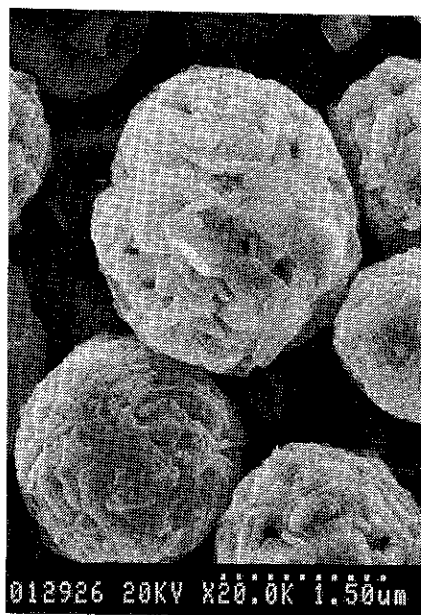
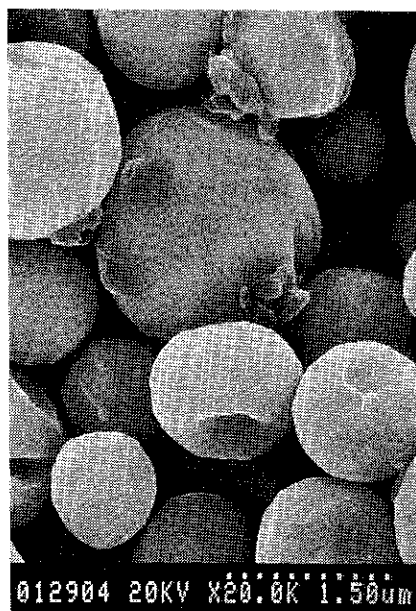


Fig. 1 Experimental system for the preparation of high- T_c superconducting particles.



(a)



(b)

Fig. 2 SEM photographs of $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ particles generated under various conditions :
(a) $T_1 \sim T_5 = 800^\circ\text{C}$, flow rate is 1.0l/min, (b) $T_1 \sim T_5 = 950^\circ\text{C}$, flow rate is 1.0l/min.

高温の加熱炉，生成された微粒子の回収装置などからなる。溶液の調整では，報告されている超伝導体のそれぞれの金属の高純度硝酸塩を化学組成の比で，超純水に溶解させ溶液とした。すなわち，Bi-Ca-Sr-Cu-O 系の試料溶液は，純度99.9%の $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をモル比が 2:1:2:2 となるように 5%硝酸水溶液に溶解させた。この溶液を，超音波ネブライザーを用いて噴霧し，窒素をキャリアガスとして反応炉内へ送り込む。反応炉は，管状加熱炉で，内径が 1.5cm，1 段の長さが 20cm の炉が 5 段で構成されている長さ 1 m の石英製で，それぞれの炉は，単独に温度 (T_1 から T_5 は設定温度) が制御できるようになっている。炉内のガスおよび液滴の滞留時間は，ガスの流量が 1.0 l/min で約 5 秒である。試料溶液の濃度は，0.003~0.45 mol/l 程度と変えた。この反応炉内で熱分解反応により発生した微粒子は拡散荷電型静電捕集器で回収した。

前報²⁾において，同じ製造装置を用いて超伝導の結晶相を持つ微粒子が直接得られる条件および反応炉の温度分布が微粒子の特性に与える影響などが詳細に検討された。Fig. 2 は，キャリアガスに窒素を用いて生成された微粒子の電子顕微鏡写真を示す。(a)の粒子は，0.45 mol/l の溶液濃度で 11 l/min の窒素ガス流量を用い，反応温度が $T_1 \sim T_5 = 800^\circ\text{C}$ と一定の場合に生成されたものである。粒子表面には小さな板状の微結晶が見られるが，粒子は，80 K の超伝導相からなっている。しかし，反応器の入口で液滴は急速に加熱されるために，粒子の内部の熱分解反応が表面部に比べ遅れ，後の反応で生じたガスが抜けた穴が見られ，粒子がポーラス状であることがわかる。(b)の粒子は，(a)の場合と同じ濃度および流量で， $T_1 \sim T_5 = 950^\circ\text{C}$ とし製造されたもので，この温度では粒子は融解するので，中の詰まった表面が滑らかな粒子となっている。この場合，粒子は熔融したために 10 K の超伝導相からなる粒子である。粒子の外形を比較すると，(a)の場合が少し大きい，これは，(a)の粒子がポーラス状であることによる。ただし，粒子内の空隙についてはさらに詳細に測定される必要がある。このように噴霧熱分解法による微粒子の生成では，生成する粒子の形態および表面状態が，加熱速度によって影響されるのがわかる。

本研究では，反応温度を，超伝導相を持つ微粒子が直接得られる 800°C 前後とした。Fig. 3 に，実験に用いた反応炉の温度分布の例を示す。(a)の場合は，5 段の炉の温度を一定に設定した場合であり，(b)の場合は，1 段目の炉の温度を微粒子の融点以上の 900°C もしくは 950°C とし，いったん熔融させてから結晶成長させる場

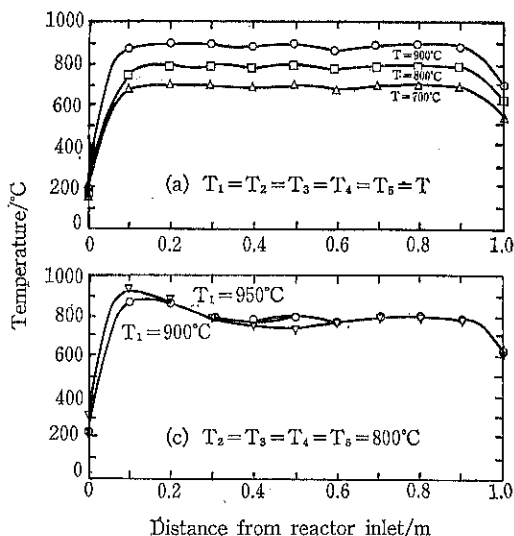


Fig. 3 Measured temperature profiles in the reaction furnace for two typical cases: (a) constant and (b) humped temperature distributions.

合である。

得られた微粒子の定量分析は，エネルギー分散型特性 X 線分析法 (EDX 法) で，結晶相の同定は， $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折法により行い，微粒子の形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。さらに，得られた微粒子で焼結体を作製し，微粒子および焼結体の比抵抗の温度依存性は，四端子法⁹⁾により，帯磁率はハーツホンブリッジ法⁹⁾により測定した。また，微粒子の熱分析は熱重量および示差熱ガス分析 (TG および DTA) 装置により行った。

3. 実験結果と考察

3.1 微粒子の組成分析，熱分析および結晶構造

Table 1 は，5 段の炉の温度を一定に設定した Fig. 3 (a)の場合に，試料溶液濃度を変え，窒素ガス中 800°C で製造された微粒子の組成分析結果を示す。Sr を 2.0 とした時の他の金属のモル比が示されており，いずれの場合

Table 1 Metal component of particles

溶 液 濃 度 [mol/l]	Bi	Ca	Sr	Cu
0.003	2.1	1.0	2.0	2.0
0.03	2.0	1.0	2.0	2.1
0.24	2.1	1.0	2.0	2.2
0.45	2.0	1.0	2.0	2.0

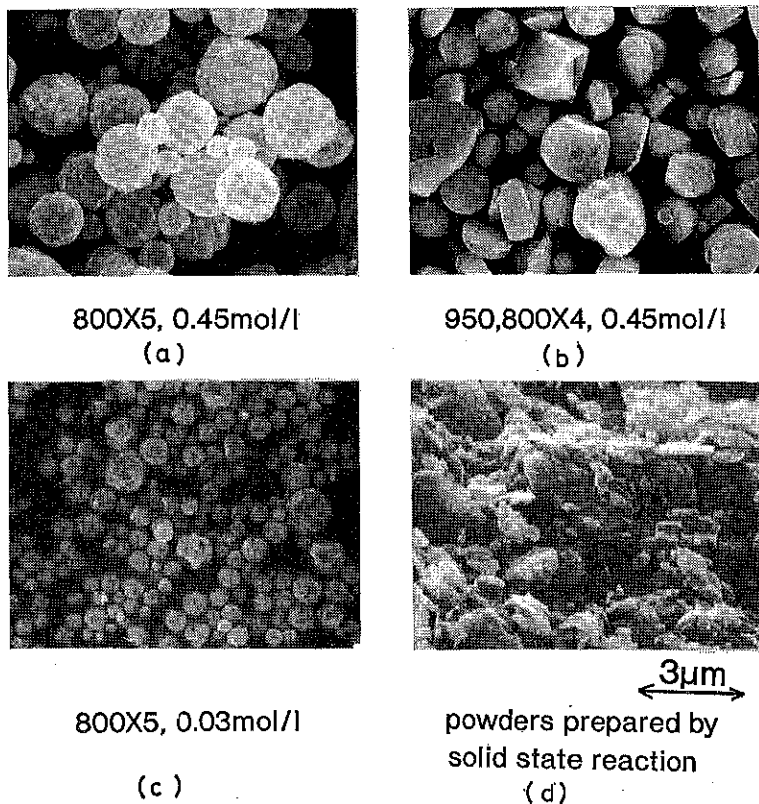


Fig. 4 : SEM photographs of $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ particles used for sintering : (a) $T_1=T_2=T_3=T_4=T_5=800^\circ\text{C}$, concentration of solution= 0.45mol/L , (b) $T_1=950$, $T_2=T_3=T_4=T_5=800^\circ\text{C}$, concentration of solution= 0.45mol/L , (c) $T_1=T_2=T_3=T_4=T_5=800^\circ\text{C}$, concentration of solution= 0.03mol/L , (d) solid state reaction.

合も各金属のモル比は、ほぼ $\text{Bi} : \text{Ca} : \text{Sr} : \text{Cu} = 2 : 1 : 2 : 2$ となっており、合成された微粒子は組成ずれのない $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ 組成の微粒子であることがわかる。

Fig. 4 に焼結体の作製に用いた微粒子の SEM 写真を示す。図中の 800×5 は、5 段とも 800°C で、 $950, 800 \times 4$ は、1 段目が 950°C 、後の 4 段が 800°C であることを示す。(a) は 5 段とも 800°C と温度一定で、 0.45mol/l の噴霧溶液を用いて得られた微粒子であり、**Fig. 2** (a) の粒子と同じで、表面に 80K 相の板状結晶が成長した様子がみられる。この場合も、表面に小さな穴が見られ、微粒子は多孔体状である。また (b) は 0.45mol/l の噴霧溶液を用い、1 段目を 950°C 、2 段目から 5 段目までの 4 段を 800°C とし、いったん溶融させてから結晶成長させた微粒子で、粒子表面は滑らかで角ばった結晶面が見られる。微粒子は溶融状態を経たので、中の詰まった微粒子と考えられる。また (c) は 5 段の炉の温度を 800°C と一定にし、 0.03mol/l の噴霧溶液

を用いて得られた微粒子で、粒径は溶液濃度の約 $1/3$ 乗に比例するので、 0.45mol/l の噴霧溶液を用いた (a) および (b) の場合と比較してかなり小さくなっている。(a)~(c) の微粒子の X 線回折パターンより、粒子は 80K 相を持つことが明らかにされている。(b) は固相法により作製した微粒子で、金属の硝酸塩の粉末を、焼成、粉碎を繰り返すことにより得られたので、粒径がばらばらであることがわかる。

Fig. 5 は、得られた微粒子を、 860°C で 30 分間空气中で熱処理したものの X 線回折パターンを示す。比較のために固相法で製造された微粒子の X 線回折パターンも示す。図より、いずれの場合も、微粒子は、○印で示す 80K 相のピークを持つことがわかる。とくに、固相法による粒子は十分に発達した 80K 相の超伝導相を持っている。

Fig. 6 は得られた微粒子の DTA・TG の結果を示す。微粒子としては、1 段目が 950°C の **Fig. 3** (b) の

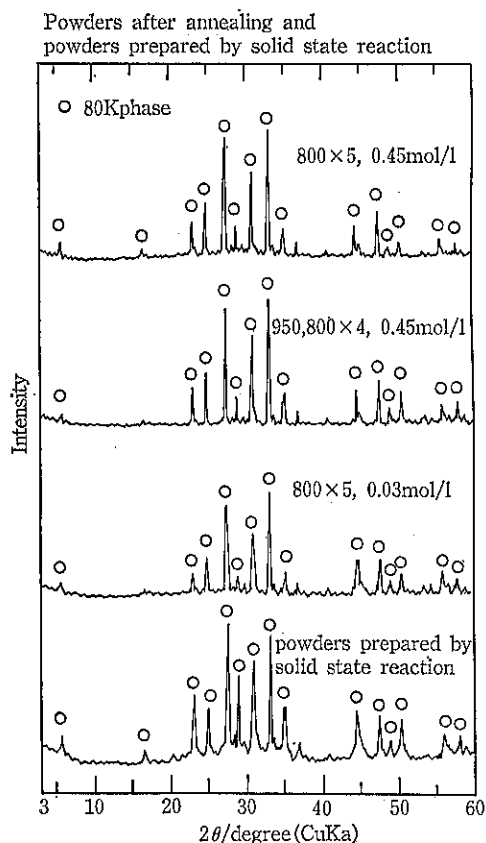


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ particles heat-treated at 860°C for 30min for the sintering experiment.

温度分布で製造されたものと、これを 860°C で30分間熱処理を行ったものを用いた。横軸は温度、縦軸はDTA・TGの変化量を示している。TGは、温度変化による試料の重量変化を重量%で示している。DTAは上向きにピークがある場合は発熱、下向きにピークがある場合は吸熱を示している。用いた温度変化は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で、室温から温度が上昇するに従い、緩やかな発熱とともに重量が減少している。ただ、熱処理を行うことにより、その重量の減少の割合は非常に小さくなり、またDTAの融点付近での値についても熱処理後のほうが安定した値になっており、微粒子の表面に吸着している水分や炭酸塩が除去されることが考えられる。また、結晶中の酸素が放出されたことも考えられる。 900°C 付近の重量減少をともなう吸熱ピークは融点を示している。以上のように、熱処理によって、かなり未熱分解物質が減少しているのがわかる。焼結への未熱分解物質の影響を少なくするために、後で述べる焼結体の作製には、この熱処理を行ったものを原料微粒子とした。

Fig. 7 に、熱処理した微粒子の帯磁率の温度依存性を

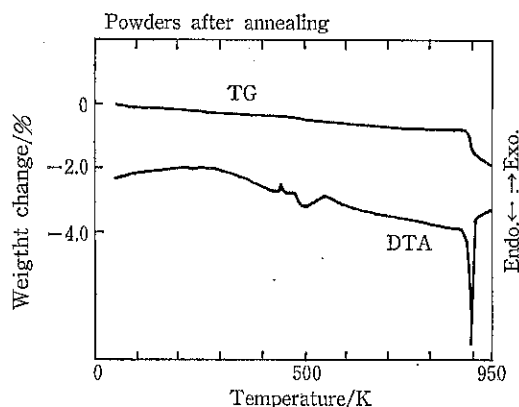
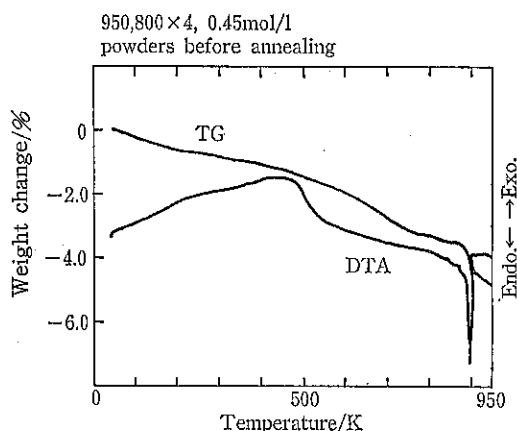


Fig. 6 TG-DTA measurements of the $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ particles.

を示す。一定体積のセルに微粒子を詰め込みハーツホンブリッジ法により測定した。**Fig. 7** の結果は、 0.45mol/l

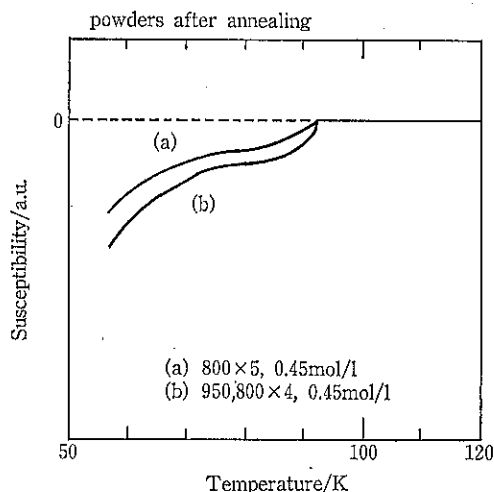


Fig. 7 Magnetic susceptibility of particles heated at 860°C for 30min.

の噴霧溶液を用い、Fig. 3 (a)の 800°C 一定、および Fig. 3 (b)の 1 段目が 950°C の温度勾配により作製した微粒子を用いたときの帯磁率の温度依存性を示す。いずれの場合も、温度を下げていくと、約90K付近から反磁性が現れ、80K相の超伝導微粒子であることがわかる。また、1 段目が 950°C の温度勾配により作製した微粒子のほうが、より密で、角ばった形状であるために粒子間に空隙が生じにくく、充填率 $[(\text{かさ密度}/\text{真密度})]$ が0.29になり、800°C 一定の温度勾配で作製した微粒子の場合が0.23であるのに対し、大きい値をとり、より大きな反磁性を示している。

一般にセラミックス系超伝導体では、帯磁率が2段に転移し、高温側での1段目の転移は、粒子のパルクとしての性質によるもので、低温側での2段目の転移は、粒界での弱結合による影響であるとされている⁷⁾。充填率の高いものほど反磁性が大きくなるのは、充填率が高いものほど粒子間の結合力が強く、磁場が侵入しにくくなるためと考えられる。

3.2 焼結体の超伝導特性

Fig. 8 に製造条件の異なる微粒子を用い、圧力を変化させ作製した焼結前のペレット (ϕ 13mm $\times$ 0.5mm 程度)の見かけ密度の理論密度に対する比を示す。圧力 100kgf/cm² のときを見ると、1 段目が 950°C の Fig.

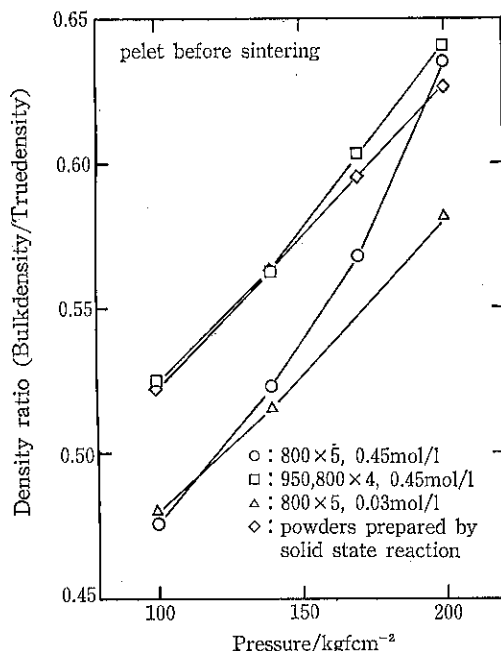


Fig. 8 Ratio of apparent density to true density of packed pellets under different conditions.

3 (b)の温度分析で得た微粒子 (□印) および固相法によって作製した粉体 (◇印) を用いたときの見かけ密度が他の場合に比べて大きいことがわかるが、これは粒子自身の見かけ密度が大きく、また粒子の形状が角ばっていたりするためである。また加える圧力を大きくしていき、200kgf/cm² とすると、○印で示す 800°C 一定の温度勾配で得られた微粒子を用いたときの見かけ密度が他の粒子の見かけ密度の増加量に比べて大きくなっていることがわかる。

Fig. 9 に、このときのペレットの断面の SEM 写真を示す。左が圧力 100 kgf/cm² の場合、右が圧力 200 kgf/cm² の場合である。1 段目が 950°C の温度勾配で得た微粒子、および固相法によって作製した微粒子については余り大きな相違は見られないが、800°C 一定の温度勾配で得られた微粒子については、圧力 200kgf/cm² のときに粒子が砕かれ、そのために見かけ密度が大きくなったと考えられる。これは、800°C 一定の温度勾配で得られた微粒子は、粒子が密でなく、多孔性のものであり、また粒径が大きいために強度が小さく、砕かれやすくなったと考えられる。

Fig. 10 に圧力 100 kgf/cm² で作製した焼結体の見かけ密度の理論密度に対する比の焼成時間による変化を示す。○および□印のデータは、焼結温度が 870°C、●および■印のデータは、焼結温度が 855°C の場合の結果である。焼成温度が 870°C の時には、1 段目が 950°C の温度勾配で得た微粒子を用いた焼結体 (□印) は、比較的短い時間で見かけ密度が最大値に達しているが、800°C 一定の温度勾配で得られた微粒子 (○印) では、同じ見かけ密度になるのに長時間の焼成が必要となっている。また焼成温度を 855°C と低くすると結晶の成長速度が小さくなり、見かけ密度の増加量が 870°C の時と比べてかなり小さくなっている。

Fig. 11 に圧力 100kgf/cm²、870°C で20時間焼成した焼結体の表面のX線回折パターンを示す。いずれの焼結体についても○印で示す80K相のピークのみが見られる。固相法によって作製された微粒子については、c 軸配向性を持っていることがわかるが、これは固相法では長時間の焼成、および粉砕を繰り返しているために、原料粒子の結晶性が良くなっているためである。

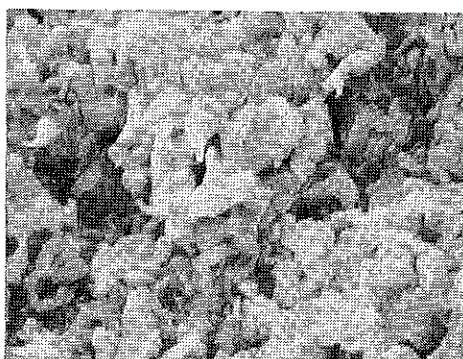
Fig. 12にこのときの焼結体の断面の SEM 写真を示す。800°C 一定の温度勾配で得られた微粒子を原料粒子として用いた焼結体は、1 段目が 950°C の温度勾配で得た微粒子を用いた場合よりも粒子間に空隙が多く見られる。また粒子径の小さい粒子から焼結体を作製した場合には、余り大きな結晶が成長していないことがわかる。固相法によって作製した微粒子を用いたときには板

pelet before sintering

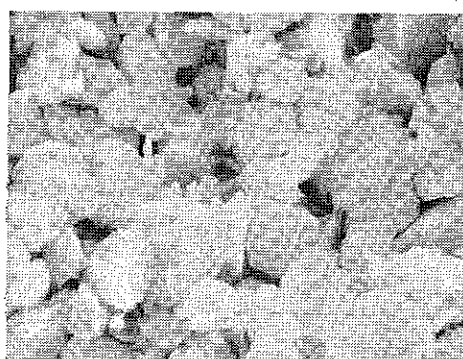
100kgf/cm²



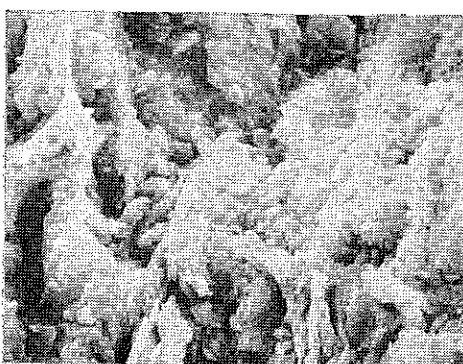
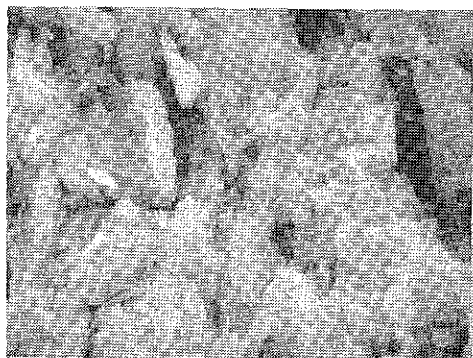
200kgf/cm²



800×5, 0.45mol/l



950,800×4, 0.45mol/l



powders prepared by solid state reaction

3μm

Fig. 9 SEM photographs of longitudinal section of Bi₂Ca₁Sr₂Cu₂O_x pellets.

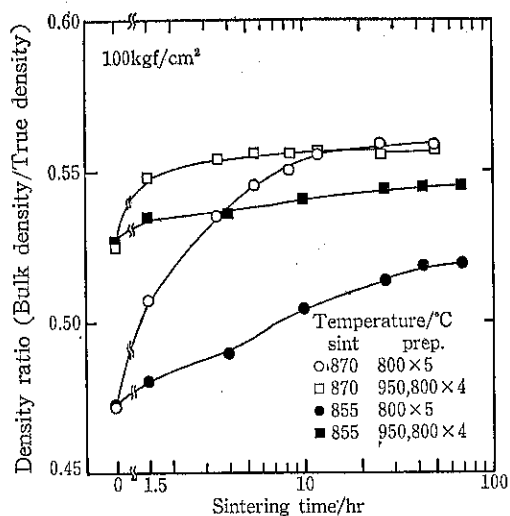


Fig. 10 Ratio of apparent density to true density for sintered pellets under different temperature conditions.

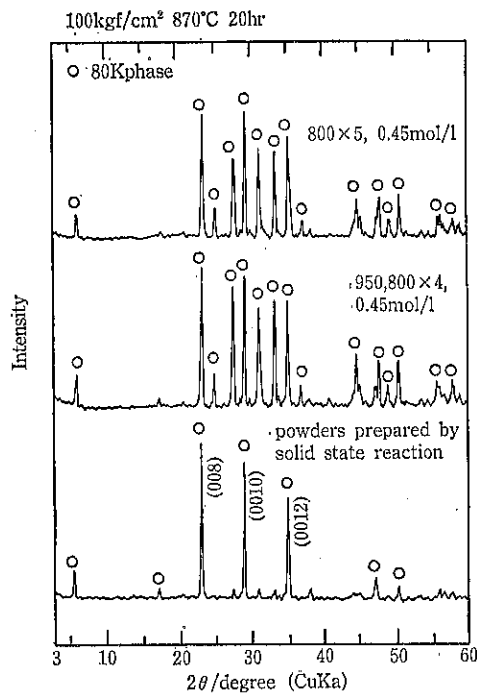


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of sintered pellets.

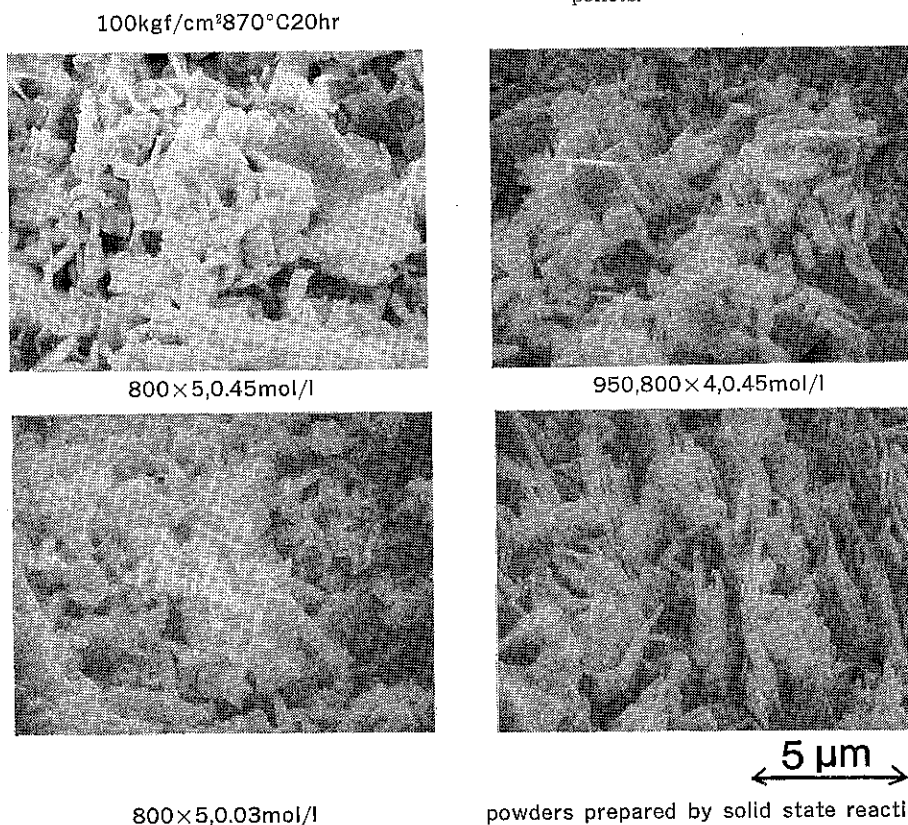


Fig. 12 SEM photographs of longitudinal section of sintered $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ pellets.

状の結晶がペレットの厚み方向に対して平行に成長しており、X線回折パターンにおいてc軸配向性を持っていたことに一致する。また、いずれの場合も、焼結体内部の結晶が小さく、その結晶間の結合が十分でないことから、焼結体の比抵抗の温度依存性は、いずれの場合も90 K付近で比抵抗の大きな減少があったが、超伝導状態は示さなかった。

次に、粒子同志の結合の影響を小さくするために、 200 kgf/cm^2 の圧力で作製されたペレットを、粒子の融点付近である 895°C で2時間加熱し、さらに 875°C で40時間焼成し焼結体を作製した。Fig. 13にこの焼結体の比抵抗の温度依存性を示す。800°C一定の温度勾配で得られた微粒子を用いた場合には、86 Kで超伝導状態を示している。また1段目が 950°C の温度勾配で得た微粒子を用いたときには、91 Kで超伝導状態を示し、固相法によって作製した微粒子を用いた焼結体とほぼ同じ温度であることがわかる。Fig. 14に、この時の焼結体の断面のSEM写真を示す。融点付近で保持しなかった場合と比較すると、結晶が大きく成長しているが、大きな空隙が生じていることがわかる。溶融状態から均一に結晶が成長しないためにこのようなことが生じ、このために焼成後の見かけ密度も2割程度減少していた。また、 800°C 一定の温度勾配で得られた微粒子を用いた焼結体については板状の80 K相の結晶のほかに粒状に析出している結晶が見られ、この異相の存在のために臨界温度 T_c が低い値になっていると考えられる。

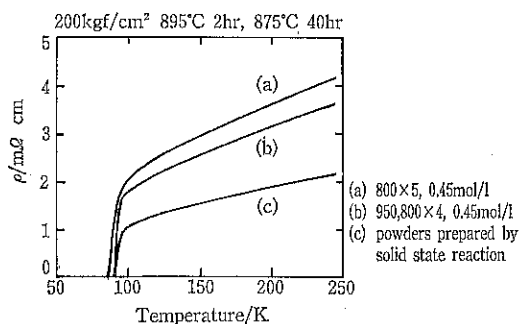
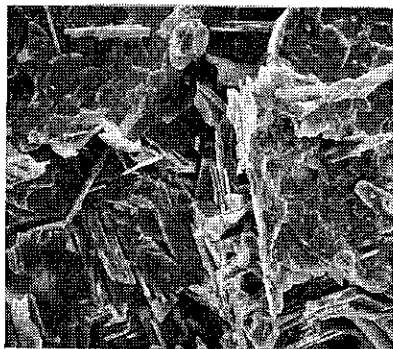


Fig. 13 Temperature dependence of the resistivity for the sintered bodies heat-treated at 895°C for 2hr and then at 875°C for 40hr

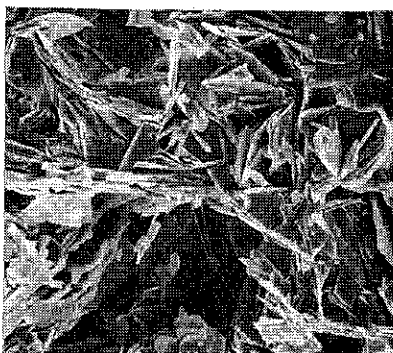
4. おわりに

噴霧熱分解法により製造されたビスマス系酸化物超伝導微粒子の製造において、温度勾配、溶液濃度などを変化させ得られた形状、特性の異なる微粒子は、結晶構造、帯磁率、焼結特性などに大きな影響を与えることが

200 kgf/cm^2 895°C 2hr, 875°C 40hr



$800 \times 5, 0.45\text{ mol/l}$



$950, 800 \times 4, 0.45\text{ mol/l}$



30 μm

powders prepared by solid state reaction

Fig. 14 SEM photographs of the sintered bodies heated at 895°C for 40hr.

わかった。

特に1段目が 950°C の温度勾配で溶融状態から結晶成長させた粒子は、中のつまった、結晶面を持つ粒子であり、作製に長時間を必要とする固相法によって作製し

た微粒子を用いたときと同程度の見かけ密度を持つ焼結体が得られた。また、この粒子は、950°C の高温炉内を通過するために、800°C 温度一定の温度勾配で得られた微粒子に比べて、超伝導特性を阻害する異相の析出が少ないことがわかった。

引用文献

- 1) N. Tohge, M. Tatsumisago, T. Minami, K. Okuyama, M. Adachi and Y. Kousaka
: Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L1086 (1988).
- 2) N. Tohge, M. Tatsumisago, T. Minami, K. Okuyama, K. Arai and Y. Kousaka
: Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L1175 (1989).
- 3) 奥山喜久夫, 足立元明, 新井康司, 向阪保雄, 峠

登, 辰巳砂昌弘, 南 努

: 粉体工学誌, **26**, 146 (1989).

- 4) N. Tohge, M. Tatsumisago, T. Minami, K. Okuyama, K. Arai, Y. Inada and Y. Kousaka
: J. Material Sci. : Mater. Electron., **1**, 46 (1990).
- 5) N. Tohge, M. Tatsumisago, T. Minami, M. Adachi, Y. Kousaka and K. Okuyama
: J. of Ceramic Society, **74**, 2117 (1991).
- 6) 小林俊一: “物理学実験 7 低温技術”, 東京大学出版会 (1977).
- 7) H. Mazaki, M. Takano, J. Takada, K. Oka, H. Kitaguchi, Y. Mimura, Y. Ikeda, Y. Tomii and T. Kubozoe
: Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L1639 (1988).

特許一言メモ

No.123

——サービスマークの登録制度実施さる——

平成4年4月より、サービスマークの登録制度が実施された。従来の登録商標の対象が「物品」であり、これに付けられる商標を出願、登録することによって第三者の無断使用を許さず、需要者もその物品を他のものと区別できるというものであった。これに対し、今回は商標法の一部が改正され、形のない商品、いわゆるサービスについても従来の商標と同様に登録できる制度が施行されたわけです。

また、この制度が実施される有名ブランドに便乗した商標は排除されることになる。ただし、ありふれたマークは従来と同様登録されません。

今回、新たに採用されるサービス（役務）の商標分類は、⑨広告、事務 ⑩保険、金融 ⑪建設、修理 ⑫通

信、放送 ⑬運送、保管 ⑭材料、処理 ⑮教育、娯楽 ⑯雑（病院、展示、デザインほか）（特許室）

NHK



（サービスマークの例）

各種酸化物粒子の無機イオンによる表面改質

Enhancement of Solid Acid Strength and Stabilization of
Constituent Particles of Zirconias and Other Oxides through
Coordination with Inorganic Anions

向井田 健 一* 佐 藤 守 之*

Kenichi Mukaida Moriuyuki Sato

安 保 信 之** 飯 島 晶 子*

Nobuyuki Anbo Akiko Iijima

安 藤 秀 夫*

Hideo Ando

Abstract

The effect of PO_4^{3-} coordination onto zirconia was investigated. It was found that one PO_4^{3-} coordinates to three Zr cations as a tribasic phosphate type. The anion acts as a promoter to enhance much stronger than the strength which Lewis acid of Zr cation itself has, and also acts as a suppressor for the coagulation and joining of the constituent oxide particles during calcination. These results were found to be common to those for $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, and $/\text{Al}_2\text{O}_3$.

From the experiment using orthophosphoric acid, and mono- and di-potassium phosphates, and mono- and di-ammonium phosphates, it was suggested that a proper space should be left between PO_4^{3-} anions, and that positive charge of Zr acid site enhanced is neutralized by negative charge on O^- base site strengthened by K^+ in accordance with induction effect.

著 者 摘 録

リン酸イオンをジルコニアの1次粒子表面に配位させた試料に関して、固体酸、塩基の性質、粒子の融合、相転移および触媒活性について実験的検討を行い、これまでに得られている他の酸化物に対する陰イオン配位の結果と比較した。リン酸イオンはジルコニア上で3座配位し、表面水酸基との交換はLangmuir式で表すことができた。この配位粒子は500°Cの焼成でも表面積は低下せず、強い酸性と広い触媒有効面積を有していることが分かった。指示薬により固体超強酸に属するが、骨格異性化活性は無く、二重結合移動異性化に対する触媒活性を有していることが分かった。とくに酸、塩基と触媒活性についてはリン酸カリウム、リン酸アンモニウムを用いるリン酸化試料に対する1-buteneの異性化反応データに基づき酸点、塩基点の相互誘導効果があり、アンモニウムイオンはリン酸イオンの配位間隔を広げ、カリウムイオンは酸素イオンの塩基性を強化することから、表面は強酸性、中性、塩基性の三つの状態をとり得ることが分かった。

* 室蘭工業大学工学部材料物性工学科

(〒050 室蘭市水元町27-1)

Tel. (0143) 47-3214

** 株潤工社 ジュンロン部門開発部

(〒350-04 埼玉県入間郡毛呂山町)

Tel. (0492) 95-3711

1. 緒 言

ZrO_2 , TiO_2 などの酸化物の粒子表面に SO_4^{2-} を配位させると、強い固体酸が生成し飽和炭化水素の分解や骨格異性化などの、シリカアルミナなどのいわゆる通常固

体酸に属する触媒では達成できない程の強い触媒機能が生まれることが報告された¹⁾。それ以来、我々は工学的立場から酸化物を構成する1次粒子の内部および表面での物理的、化学的現象を明らかにし、さらに他の多くの酸化物に共通の現象であるのか、または配位させるイオンは何か良いのか、といった点について一連の研究を行ってきた²⁾。酸化物とイオンの組み合わせを考慮すると、現在まだ一般性を論ずるに至らないが、ここではリン酸イオン配位 ZrO_2 を中心に、他の酸化物と比較しつつ、これまでに得られた結果を報告する。

100%硫酸の酸強度(酸の強さの尺度として Hammett の酸度関数 H_0 を用いると、 $H_0 = -11.93$) を越える酸を超強酸³⁾といい、それが固体であれば固体超強酸と呼ばれる。石油の分解に永く実用されてきているシリカアルミナは酸触媒であり、その1次粒子の表面に酸性を発揮する O, Si, Al からなる構造点があることから固体酸と言われる。しかしその酸強度は $H_0 = -7 \sim -8$ 程度で超強酸には及ばない。シリカアルミナであっても不飽和炭化水素のクラッキングや異性化には活性を有し、やや高めの温度では分枝飽和炭化水素にも分解を伴う活性を示す。超強酸であれば安定な直鎖飽和炭化水素の分解や骨格異性化反応にも触媒活性を現す。このような酸性に基づく触媒機能について、主として触媒化学作用に関する研究は多いが⁴⁾、触媒機能を有する粉粒体設計に必要な知見を得ることに目標を絞った研究は少ない。

2. 実験方法

2.1 試料調製

実験には ZrO_2 を酸化物担体とし、これに主として PO_4^{3-} を配位した試料を研究の対象にした。 ZrO_2 は原料に ZrOCl_2 の水溶液を用い、これに沈澱剤28%アンモニアをゆっくり $\text{pH} = 8$ になるまで滴下、加水分解により沈澱を得、二日間熟成後十分洗浄して得た。この沈澱を乾燥、焼成して担体 ZrO_2 (1)とした。また原料を $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ として同様に得た沈澱を ZrO_2 (2)とした。両者を比較するために、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液に塩化アンモニウムを共存させて得た沈澱を ZrO_2 (3)とした。 ZrO_2 (1)を硫酸で処理したものを $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1)と表す。リン酸で処理したものを $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1)と表す。硫酸化およびリン酸化処理は、 200°C 焼成した ZrO_2 (1) 2 g を 30 ml のリン酸および硫酸水溶液に入れ、直ちに吸引濾過した後、乾燥し 500°C 焼成した。また、 ZrO_2 (2)に対する PO_4^{3-} 配位物を $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (2)と記した。

2.2 諸測定

2.2.1 構造測定

比表面積は島津—マイクロメリティック社製アキュン—2100E型吸着装置を用い、試料を 200°C 排気乾燥後、 N_2 吸着(液体窒素温度)を行い BET 解析で求めた。結晶構造はX線回折計(XRD; 理学電機 GF 2028)により前報²⁾と同条件で測定した。配位イオン量は蛍光X線分析計(FRX; 理学電機 GF-IKF)を用い、検量線法により測定した。

2.2.2 触媒反応測定

Hammett の酸度関数 H_0 ³⁾ が-16程度の超強酸触媒でしか起こらない反応として n-butane や c-hexane の骨格異性化反応がある。 H_0 が-7以下の通常酸から H_0 が-14程度の超強酸までの広い範囲に入る酸で触媒される反応としては 1-butene などの二重結合移動異性化反応がある。触媒活性の反応温度による変化を調べるため、室温から 300°C 程度までの昇温流通反応法(触媒充填量 $\sim 0.3\text{g}$)を用いた。c-hexane 異性化反応の測定は容積 30 cc の回分ガラス製反応器を用いて行った。1-butene の異性化反応の一部は閉鎖循環系反応器を用いて行った。酢酸とメタノールのエステル化反応は回分ガラス製反応器で行った²⁾。

2.2.3 イオン吸着状態および酸強度測定

表面の配位陰イオンの吸着状態を FT-IR で調べた。KBr 錠剤法により測定した。酸強度を測定するのに指示薬法(溶媒: 塩化スルフルル)²⁾を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 ZrO_2 (1) への PO_4^{3-} 配位量と配位状態

焼成した $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1)につき FXR で PO_4^{3-} 配位量を測定した。配位量 q (mmol/g) と処理 H_3PO_4 濃度 (mol/dm³) から平衡濃度 C_e と q を求め、Langmuir 式へのあてはめを行った。Fig. 1 のように、 q^{-1} 対 C_e^{-1} のプロットから直線関係が認められ、 $q_m = 0.67\text{mmol/g}$ 、 $K = 35\text{dm}^3/\text{mol}$ が得られた。このとき ZrO_2 (1)の表面には原料起源の Cl^- も残存していることがわかったが、 PO_4^{3-} の交換により Cl^- は減少して、 PO_4^{3-} が高交換率の場合には Cl^- は残存しないことも分かった。 Cl^- が酸化物表面に配位すると、 PO_4^{3-} や SO_4^{2-} と同様に固体酸の強度が増大することが考えられる。このことについては後節で検討する。次に、 PO_4^{3-} の表面での配位状態を FT-IR によって調べた。その結果は Fig. 2 に示すように、 1050cm^{-1} 付近に特徴的な吸収を示しているが、これは Steger ら⁵⁾による 1017cm^{-1} 、Corbridge ら⁶⁾

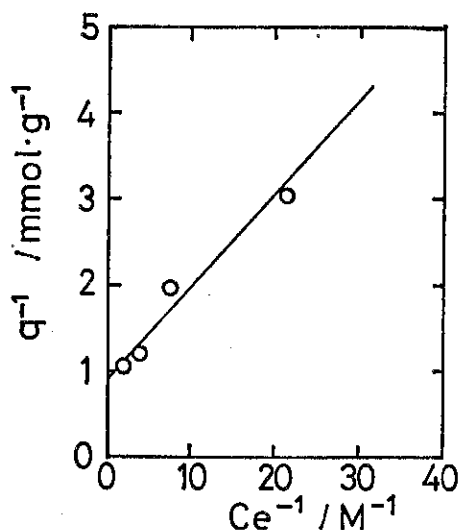


Fig. 1 Exchange behavior of phosphate ion with surface OH, obeying the Langmuir equation of adsorption [$q = q_m \cdot K \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e)$]

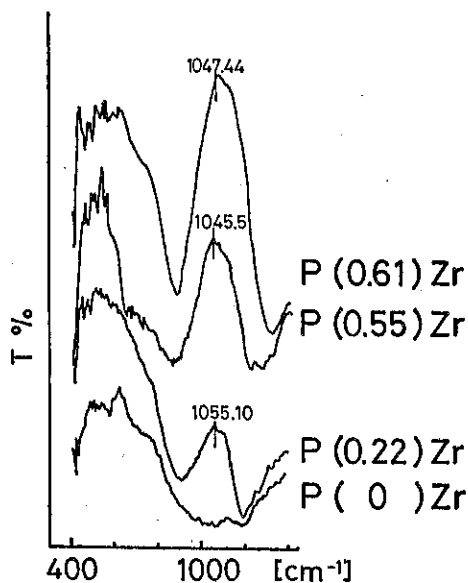


Fig. 2 IR spectra of $\text{PO}_4^{3-}(0-0.61)/\text{ZrO}_2(1)$ used.

による tri-basic-ortho phosphate が $1000 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ に吸収を示すという報告と一致し、 PO_4^{3-} は 3 座配位に配位していると結論された。

配位状態については、同じく $\text{ZrO}_2(1)^{17)}$ に対して SO_4^{2-} は 2 座配位で、Langmuir 型の交換を示し、 $q_m = 5.68 \text{ mmol/g}$, $K = 15.2 \text{ dm}^3/\text{mol}$, また、 Fe_2O_3 (0.25M-硝酸鉄 9 水塩を用い、その水溶液を 28% アンモニア滴下、加水分解して得た) に対する SO_4^{2-} 配位は、2 座配位で $q_m = 5.68 \text{ mmol/g}$, $K = 15.2 \text{ dm}^3/\text{mol}$ であることをすで

に報告した⁵⁾。最近得られた結果³⁾として、 SiO_2 (ケイ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_{2.2}$ を硝酸で加水分解し、得られたシリカゲルを Na^+ を除去するため十分水洗し、 200°C 焼成したものに対する SO_4^{2-} 配位では、2 座配位で Langmuir 型、 $q_m = 0.40 \text{ mmol/g}$, $K = 6.2 \text{ dm}^3/\text{mol}$ となった。また、 Al_2O_3 (硝酸アルミニウムを水酸化ナトリウムで加水分解によりゲル化させ十分洗浄して得た) に対する SO_4^{2-} 配位では、無配位表面が本質的に酸性を有しているため 1 座配位であり Langmuir 型、 $q_m = 0.88 \text{ mmol/g}$, $K = 8.7 \text{ dm}^3/\text{mol}$ となった。どの酸化物粒子表面でもイオン交換は Langmuir 型であるということが一般に認められているが、配位の状態は表面とイオンの性質によって異なることが示された。

3.2 活性化処理過程における 1 次粒子の変化

$\text{ZrO}_2(1)$ および $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2(1)$ の比表面積は、 200°C と 500°C 焼成物につき比較すると、Fig. 3 のように変化した。図中 $\text{ZrO}_2(1)$ の両温度の焼成物の比表面積は 1 次粒子融合によって大きく相違している。しかし、 PO_4^{3-} 配位量が増すに伴いとくに 500°C 焼成物の方が 200°C の方に近づいていく傾向を示した。このことから粒子融合は水酸基で覆われた ZrO_2 1 次粒子が乾燥および焼成の加熱過程で、粒子間の表面水酸基が縮合して、粒子融合の切っ掛けを作り次第に融合が進むと考えられる。 200°C 焼成では PO_4^{3-} 濃度に対して比表面積は単調で僅かな減少にとどまっているが、飽和に近付くと 500°C 焼成物と同様に急に低下することを示している。 PO_4^{3-} の交換配位量が多くなるほど水酸基縮合による粒子融合の発生確率が少なくなり 1 次粒子が保存されることを意

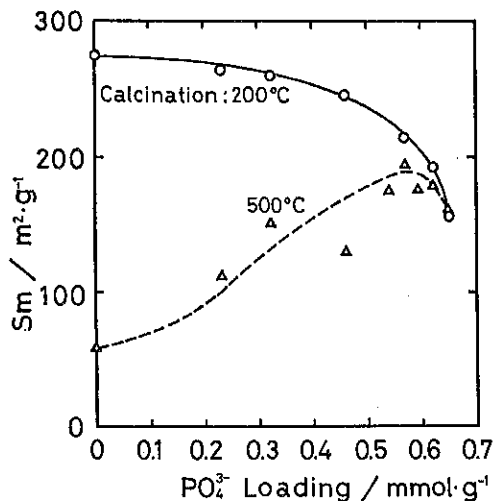


Fig. 3 Variation of specific surface area with PO_4^{3-} coordination

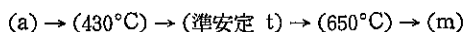
Table 1 Phase transition of ZrO_2 (1) and $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1)

PO_4^{3-} Coordination mmol/g	Calcination 200°C	Temperature 500°C
.0	a	m
.12	a	t+m
.25	a	t+m
.40	a	t+m
.54	a	a
.65	a	a

a : amorphous ; m : monoclinic ; t : tetragonal

味する。さらに配位量が多くなり飽和に近付くと、逆にリン酸ジルコニウム様表面物質をもつ両粒子間の親和性により融合が進行すると考えられる。この傾向は ZrO_2 (1)⁷⁾ および SiO_2 ⁹⁾ への SO_4^{2-} 配位においても認められた。

また、 ZrO_2 (1) および $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1) の結晶状態は、**Table 1** に示すように、200°C 焼成では PO_4^{3-} 未配位および配位物がすべて非晶質無定形 (a) であり、これらを 500°C 焼成すると、未配位では単斜晶系 (m)、未飽和配位では正方晶系 (t) と単斜晶系 (m) の混晶状態、飽和に極く近い配位量を持つ場合は無定形 (a) となった。 ZrO_2 は焼成温度により、



のように相変化することが報告⁹⁾ されており、本実験系無配位 ZrO_2 (1) では焼成 500°C ですでに (m) が生成しているの、上記の結果と一致しない。 $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1) の場合は PO_4^{3-} 配位量が 0.12~0.40mmol/g のときは (t+m) となっており、(t) は生成することがあっても、(m) が 650°C 以下で生成したことになり一致しない。 ZrO_2 (1) には微量の Cl^- が残存しているが (**Table 2**)、

Table 2 Amount of residual Cl^- and exchanged by PO_4^{3-}

Specimen	Cl^- *	PO_4^{3-} *
ZrO_2 (1)	0.325	0
Treated by		
Water	0.265	0
0.17M H_3PO_4	0.105	0.535
0.33M H_3PO_4	0.053	0.608
0.67M H_3PO_4	0.102	0.670

* mmol. g⁻¹

(a) が (t) を飛び越して (m) になったのはこの影響かもしれない。現在未解明である。

3.3 Cl^- の影響

試料中に配位した Cl^- および PO_4^{3-} 量を FXR 分析で求めた。**Table 2** に示す。前述の通り、 Cl^- は原料 ZrOCl_2 に由来するもので、得られた ZrO_2 (1) をリン酸処理すると表面に存在する Cl^- は PO_4^{3-} により容易にイオン交換することが **Table 2** より理解できる。

Cl^- 配位の酸強度への効果について調べるために、Zr 原料中に Cl を含まない $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ からのアンモニア加水分解による ZrO_2 (2)、ならびに塩化アンモンを共存させて加水分解した ZrO_2 (3) を担体として、これらに硫酸根を配位させた $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (2)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (3) を触媒として、 Cl^- , SO_4^{2-} の配位量ならびにエステル化反応活性 (methanol 過剰 (20:1) により擬一次反応速度定数 $k_E/\text{m} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ で表す。) と c-hexane 異性化反応活性 (反応率 X_I で表す。) を測定した。結果を **Table 3** に示す⁷⁾。これによると原料起源の Cl をもつ ZrO_2 (1) では、200°C 焼成物中に多くの Cl^- が存在するが、これを 0.35M- H_2SO_4 で硫酸化した $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1) では

Table 3 Amount of residual Cl^- and exchanged SO_4^{2-} , and catalytic activities

Specimen	Cl^-	SO_4^{2-}	k_E	X_I
ZrO_2 (1)	.288	0	.024	0
ZrO_2 (2)	.043	0	.0	0
ZrO_2 (3)	.320	0	.031	0
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1)	.085	.145	.010	.223
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (2)	.043	.180	.021	.221
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (3)	.068	.163	.009	.202

Cl^- , SO_4^{2-} : mmol/g (Analyzed by FXR)

k_E : Pseudo-1st order rate constant ($\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{s}$) for esterification of $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{OH}$ (excess)

X_I : Conversion of c-hexane to methyl-c-pentane isomerization.

Cl^- は減少している。 ZrO_2 (2)は、当然ながら Cl^- が含有されず、 ZrO_2 (3)が最も多く Cl^- を含有していた。両者を硫酸化すると、 SO_4^{2-} と Cl^- との当量の交換・配位が起ることがわかった。c-hexane 異性化活性はどの硫酸無配位触媒試料にも見られなかったが、硫酸配位試料には同程度の活性が見られた。一方、methanol-酢酸のエステル化活性は配位種が Cl^- でも発現し、配位量にはほぼ比例しているが、硫酸根で強化された酸点ではエステル化活性は低い。また、 SO_4^{2-} の吸着により Cl^- が脱離する現象は、 PO_4^{3-} による Cl^- 脱離と相似であった。

以上の結果から、 ZrO_2 (1), (2), (3)の触媒活性点は、親電子性陰イオンである Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} の配位により Zr^{4+} のルイス酸強度が強化された酸点であり、陰イオンの種類により Zr^{4+} Lewis 酸強度は異なる。

3.4 $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1) の固体酸、触媒活性

指示薬法による測定により、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1)の H_0 は -13.16~-13.75 と判定された。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1)が H_0 : -15.60~-16.04 であったこと、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ では -13.75~-14.52 にあったことから、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1)はこれらより弱い酸強度ではあるが明らかに超強酸になっていることが明らかになった。触媒活性の検討として、まづ、1-butene の二重結合移動異性化反応に対する活性を測定した。反応は昇温流通式で行い、処理リン酸濃度を変え PO_4^{3-} 配位量の異なる $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1)を調製し、 PO_4^{3-} 配位量と活性(反応率)温度変化の相関性を明らかにした。結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から PO_4^{3-} 配位量が増加するとより低い温度で高い活性を示し活性の増大が見られた。また、100°C 以下にひとつの活性が

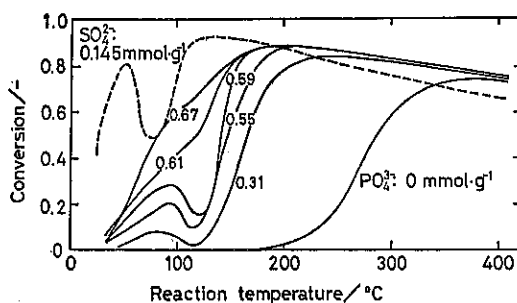


Fig. 4 Variation of catalytic activity for 1-butene isomerization with PO_4^{3-} coordination, including SO_4^{2-} (0.145)/ ZrO_2 for comparison

現れているが、これは触媒活性が強いことを示す証拠と考えられるが、かえって反応中間体の一部が表面に残る結果となって一度失活するが、さらに高温度になると表面の反応中間体が脱離できるようになり触媒機能が成立するようになると考えられる。図中に併せて示したように、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1)の活性は $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1)のそれには及ばないことがわかる。

$\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1)を触媒とし、c-hexane の異性化の活性を調べた結果、40°C での反応(液相に固相触媒懸濁)は起こらなかった。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1)ではこの反応ばかりでなく n-butane の骨格異性化ならびに分解に活性を示した。

3.5 固体酸点間または固体塩基点との相互誘導効果

これまでの検討により、 ZrO_2 に PO_4^{3-} (または

Table 4 Amounts of K^+ and PO_4^{3-} , and isomerization characteristics for five specimens prepared by phosphation¹⁾ using five phosphates

Phosphates	M	Coordination ³⁾		1-Butene isomerization ³⁾			
		M ⁺	PO ₄ ³⁻	Conv. ⁴⁾	cis/trans	Cat. used	
		mmol/g	mmol/g	%	—	g	
H ₃ PO ₄	PA	—	.0	.823	50.	2.2	.05
H ₂ MPO ₄	K1	K	.546	.890	.05	2.2	.15
	A1	NH ₄	.0	.836	84.	2.2	.05
HM ₂ PO ₄	K2	K	.764	.555	49.	3.4	.10
	A2	NH ₄	.0	.656	73.	1.7	.05

¹⁾ All samples were phosphated using 0.33M aq. solution of phosphoric acid, and mono- and di- basic phosphates, and ampuled after calcined at 500°C for 2h.

²⁾ The amount of coordination was measured by X-ray fluorescence spectrometry.

³⁾ Closed circulation reactor (Dead vol. : 440cm³) was used. A specimen is set and evacuated, calcined at 400°C for 1h. The reaction is 200°C ; in 30 torr of 1-butene.

⁴⁾ The value of conversion is that after 30 min. passed.

SO_4^{2-} を配位することにより、強い酸性をもつ構造点ができることを示した。しかし、それらは表面で配位する陰イオンのランダムな配位によりランダムな位置を占め、従って電子の偏りで生ずる酸、塩基点の間で一部は相互に作用し合い、有効な酸点となり得ない構造になることも考えられる。このような場合、相互誘導効果が起こり得るかどうかを検討した¹⁰⁾。

担体には Cl^- を含まない ZrO_2 (2)を用い、リン酸化処理には濃度 0.33M の H_3PO_4 , H_2KPO_4 , HK_2PO_4 , $\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ (以下、夫々 PA, K1, K2, A1, A2 と略記する)の水溶液を用いて行った。この濃度は先に求めた H_3PO_4 による ZrO_2 (1)への PO_4^{3-} 交換量が 0.61 mmol/g を与えることから、この濃度で交換すると、飽和交換量 0.67 mmol/g に近い交換ができるため、同時に交換できるカチオン K^+ , NH_4^+ とアニオン PO_4^{3-} の比率が明らかになると考えて選んだ。交換、焼成 (500°C, 2hr) した後の配位カチオン量およびアニオン量、1-butene 異性化の転化率 (200°C 触媒活性)、生成 2-butene の異性体選択率 (cis/trans 比)、触媒使用量を一括して Table 4 に示した。 ZrO_2 (2)は ZrO_2 (1)より配位量が多いことも分かった。500°C 焼成後であるため水溶液内で交換した NH_4^+ は分解して NH_3 として脱離し担体酸化物の表面 (O^-) には H^+ が残り OH 基となる。 K^+ は焼成後も残り OK として O^- の塩基性をさらに強めると考えられる。Table 4 から、PA, K1, K2, A1, A2 の処理による PO_4^{3-} の配位量に変化が見られる。K2, A2 による処理の場合その配位量は低下している。K1, A1 処理においては、PA を基準と考えれば、逆に PO_4^{3-} 配位量は増えている。K1, K2 処理では K^+ 配位量は当然ながら K2 による方が多くなっている。 NH_4^+ 配位量は測定できないので、上述の通り考えて無しとした。これらの処理試料を触媒試料として 1-butene 異性化反応に対する活性、生成 2-butene の cis/trans 比を測定した結果、触媒 50mg で高活性を示したのは、PA, A1, A2 であった。K1 は極く低活性を示し、K2 は cis/trans 比が 3.4 と塩基に基づく活性を示し、転化率は 100mg で中程度であった。この結果と FT-IR の結果から推定して、各リン酸塩で処理した ZrO_2 (2)上の K^+ , PO_4^{3-} の配位状態を図示すると Fig. 5 (a)~(e)のようになると考えられる。最高活性を示した A1 処理物は 3 座配位の PO_4^{3-} の周囲に適度に NH_4^+ 分解後の OH 基が残る場合である (Fig. 5 (b))。A2 の場合は PO_4^{3-} の周囲に多くの OH 基を残すが、A1 より PO_4^{3-} 配位量が少ない分だけ活性は低いと理解される (Fig. 5 (d))。PA 処理の場合は PO_4^{3-} が隣り合って隙間無く配位するため、配位量は多くても相互の誘導効果

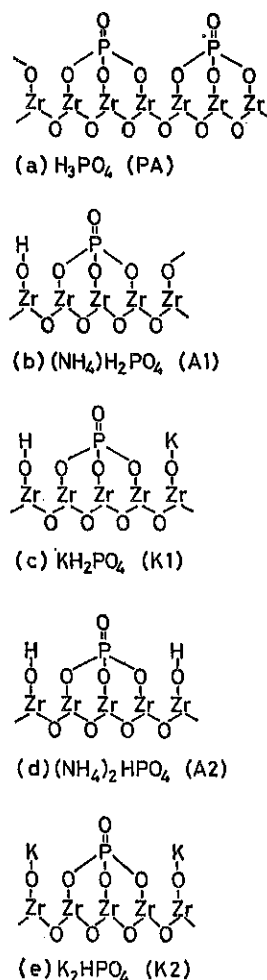


Fig. 5 Illustrations on resulting surface coordination in each case of surface OH group exchange with five phosphates

で電荷の打ち消し合いにより強い酸点を形成し得ないと考えられる (Fig. 5 (a)). K1 場合は Fig. 5 (c)のように K^+ が H^+ と交換し OK となると、K のアルカリ金属としての性質から O^- の荷電は増え塩基性は強められると考えられる。こうして酸点 $\text{Zr}^+(\text{PO}_4^{3-})$ により強められている Lewis 酸点)と塩基点 O^- が隣接して存在する場合は誘導効果により電荷の打ち消し合い (誘導) が起こると推論される。K1 の活性が低いのはこのような理由によるものと考えられる。K2 処理の場合は、酸点 Zr^+ と塩基点 O^- のバランスが塩基点優勢になった場合と考えられる。したがって酸化物表面を陰イオンで修飾する方式の固体酸触媒を設計する場合、誘導効果は重要な要素であり、そのため陰イオンの配位は適当な間隔をもつ必要があるということになるであろう。

4. 結 論

以上の実験結果から、いくつかの酸化物の無機イオン配位による酸・塩基性の改質、1次粒子融合および相変化に関して、次のように結論することができた。

(1) PO_4^{3-} の ZrO_2 (1) 1次粒子表面への配位は、Langmuir 式に従った。これは SO_4^{2-} の ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 などへの配位でも同様であった。式中のパラメタである飽和配位量、配位平衡定数はそれぞれで異なる。 PO_4^{3-} の ZrO_2 (1)への配位は3座配位であった。また、 ZrO_2 (2)の PO_4^{3-} 飽和配位量は ZrO_2 (1)のそれより多かった。 ZrO_2 (1)表面に残存していた Cl^- は PO_4^{3-} 配位で脱離した。

(2) 活性化処理加熱過程において、1次粒子の表面水酸基に入れ代わった PO_4^{3-} は容易に縮合する水酸基に比べて安定で反応せず、粒子融合の抑制剤の効果を示す。すなわち高活性化剤であり広い表面積を保存する好都合な存在である。この傾向は、 SO_4^{2-} の ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 への配位でもみられた。また、結晶相の変化は既報告値に対して、 ZrO_2 (1)は Cl^- を残しているためか、低温側 ($500^\circ\text{C} < 650^\circ\text{C}$) で単斜晶相が現れた。高配位(飽和近傍)のときは再び無定形相になる。

(3) 残存 Cl^- の配位効果も明らかになった。しかし、 PO_4^{3-} 配位よりも弱い酸となった。

(4) $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1) の酸強度 Ho は -13 程度であり、c-hexane の骨格異性化活性はなかった。1-butene 異性化には高い活性を示した。

(5) ZrO_2 (2)を用いて、 H_3PO_4 , H_2KPO_4 , HK_2PO_4 , $\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ (夫々 PA, K1, K2, A1, A2 と略記) の等モル水溶液からの PO_4^{3-} ならびに K^+ , NH_4^+ の同時配位を行うと活性点は K2 のみ塩基点で、他はすべて酸点であった。PA の場合は PO_4^{3-} が表面に隙間無く配位し、A1, A2 では NH_4^+ が PO_4^{3-} の間に配位し、加熱時に離脱するので、 PO_4^{3-} の間に適度な隙間ができるので、酸点間に誘導作用がなく高活性 (A1>A2) であると考えられる。K1, K2 は NH_4^+ と同じく K^+ が O^- に配位し加熱しても NH_4^+ と異なり離

脱しない。そのため OK として残るが、Zr を挟んだ反対側の O^- の塩基性を高める。このため酸性点と塩基性点が Zr を挟んで隣接する結果、中和が起こると考えた。K2 の場合は K1 より K^+ の配位量が多くなり、塩基性が優位になると結論した。

引 用 文 献

- 1) M. Hino, K. Arata, Chem. Lett. 1979, 1259.; M. Hino, K. Arata, Chem. Lett. 1979, 477.; M. Hino, K. Arata, Chem. Lett. 1980, 963.
- 2) 向井田ら, 第25回粉体に関する討論会, 要旨集 p. 108-111 (1987, 札幌); 向井田ら, 材料, 37, No. 422, pp. 1313-1318 (1988).; K. Mukaida et al, Proc. International Symp. on Acid-Base Catalysis, p. 363-369 (1988).
- 3) 田部浩三, 野依良治, 超強酸・超強塩基, pp. 1~4, 講談社サイエンティフィク (1980)
- 4) T. Jin, M. Machida, T. Yamaguchi, K. Tanabe, Inorg. Chem., 1984, 23, 4396.; Y. Nagase, T. Jin, H. Hattori, T. Yamaguchi, K. Tanabe, Bull. Chem. Soc. Jap., 58, 916 (1985).
- 5) E. Steger, K. Herzog, Z. Anorg. Allg. Chem., 3, 31, pp. 169 (1964).
- 6) D. E. C. Corbridge, E. J. Love, J. Chem. Soc., 1954, pp. 493.
- 7) 向井田ら, 第28回粉体に関する討論会, 要旨集 p. 86-90 (1990, 京都); 向井田ら, 材料, 40, No. 459, pp. 1559-1565 (1991)
- 8) 向井田ら, 第29回粉体に関する討論会, 要旨集 pp. 155-159 (1991, 姫路)
- 9) 岡崎進, 金属酸化物と複合酸化物 (田部, 清山, 笛木編), pp. 119, 講談社サイエンティフィク (1978)
- 10) K. Mukaida, N. Ando, A. Iijima, Proceedings of the Internat'l Symposium on Inorganic Phosphate Materials 1991 Tokyo (3B02); Phosphorus Research Bulletin, Vol. 1, No. 1, pp. 291-296 (1991).

シクロデキストリン包接体化合物の生成に及ぼす 粉体ロール混合効果

Effects of Powder Roll Mixing to Cyclodextrin Molecular Complexation

野澤 靖夫* 岸本 英之* 武田 倫世*
Yasuo Nozawa Hideyuki Kishimoto Michiyo Takeda

Abstract

Effects of roll mixing procedures to cyclodextrin (CD) complexation were examined by measuring phase solubility diagram of various guest compounds. Almost roll mixing systems with β CD transferred to an amorphous state, as known in an x-ray halo pattern consist of three hillocks. Some of the guest compounds such as ibuprofen, tolbutamide and indinmethacin exhibited an enhanced dissolution and a prominent stability constant of inclusion complex in the roll mixing system with β CD. Such compounds similarly behaved in the system with such other CDs as α CD, γ CD, dimethyl β CD and β CD polymer. Water content of the inclusion complexes such as Ibuprofen, tolbutamide, and testosterone resulted in around dihydrate level after 30 min drying under reduced pressure. Hygroscopic isotherms of β CD itself gradually increased and reached to about hexa-hydrate level after 40 min under 60% relative humidity. It is suggested from these facts that solid phase complexation of CD can be readily achieved on the guest molecules capable of complexing in wet method by the procedures of powder roll mixing.

1. 緒 言

シクロデキストリン (CD) 包接体化合物の調製には、従来より水系溶媒を用いる湿式法が主として実施されている¹⁾。それに対し乾式で行う方法は、製品の乾燥操作を必要としないなどその調製操作にいくつかの利点が見られ、これまでに種々の方法が検討された。仲井らは混合粉碎法を包接化に適用し²⁾、さらに高湿度雰囲気下での調湿処理操作を併用する方法を提案した³⁾。他にロール混合を適用する方法も検討された⁴⁾。

ロール混合はロール間に生ずるわずかな力で粉体同士

の接触を強め、分子レベルにまで至るより高度な混合状態を達成でき、しかも連続操作が容易であるなどの特徴を有する。しかし、粉体ロール混合における包接体生成に関して、これまでにその直接的な確証は充分とは言えない。これを明らかにすることはロール混合包接化法を発展させる上で重要である。

乾式でロール混合による β CD 包接化について、混合系の粉末 X 線回折測定による非晶質散乱パターンの詳細な検討から、包接が容易なゲスト分子はロール混合により包接化の可能性をもつことが示唆された⁵⁾。ここでは、ロール混合系におけるゲスト薬物の溶解性挙動と溶解度相図及び安定度定数の変化を調べることににより、固相での包接体生成に及ぼすロール混合効果について検討を行った。

* 静岡県立大学薬学部
(〒422 静岡市谷田395)
Tel. (054) 264-5102

2. 実験方法

2.1. 試薬

用いた CD は β CD (和光純薬 KK 製) 及び α CD, γ CD, ジメチル β CD (DM β CD), トリメチル β CD (TM β CD), ヒドロキシプロピル β CD (HP β CD), β CD ポリマー (いずれも日本食品加工 KK 製) で, ゲスト薬物にはインドメタシン (IM), 酢酸コルチゾン (CA), イブプロフェン (IP), テストステロン (TS) など 17 種を用いた. 溶媒としての水はイオン交換精製水を 1 回蒸留したものを使用した.

2.2. 試料の調製

ロール混合試料の調製に用いた混合ロールミル (KK 小平製作所製 R-III 型) はセラミックス製 3 本ロール (サイズ 14.5 [cm] $\times$ 6.35 [cm ϕ], 回転速度比 1 : 2.4 : 5.8) で, その概略図を Fig. 1 に示した. ロールミルの運転は次の条件で行った. 中央ロールの回転速度: 55 [rpm], 混合操作時のロールの回転速度差: 20.6 [cm/sec], ロール間のクリアランス: 6.0×10^{-3} [cm]. 従ってロール間に生ずるすり速度は 4.28×10^3 [1/sec] である.

ロール混合試料の調製は, ゲスト薬物に対する CD 量を 1 ~ 3 (モル比) の物理混合物を用意し, この約 1 g を回転しているロール上に少量ずつ供給して混合し, ロール間隙から落下した試料粉末は直ちにロール上に戻す操作を繰り返し, 試料がロール面上に付着した状態で室温にて 20 分間連続して混合して行った. この条件でほとんどの試料は非晶質体に変化した. グリセオフルビン (GF)⁶⁾ 及びナリジクス酸 (NA) は結晶が硬質なためロール混合時間を 40 分間とした.

包接体試料の調製には CD とゲスト薬物の物理混合物に 50% 以上の水分を加えてスラリー状とし, マグネチックスターラーによる攪拌を行いながら室温にて水分を乾燥させて行った.

これらの調製した試料は 50% 相対湿度 (RH) 下で保

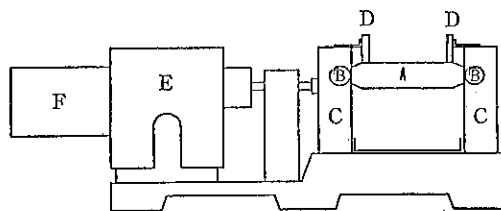


Fig. 1 A schematic diagram of mixing roll testing equipment

A: roller, B: knob, C: frame, D: stop gauge, E: gear, F: motor

存した.

元素分析に供した IP の β CD 包接体試料は, 練合法により得たものをさらに水で再結晶して調製した. このものの元素分析結果は C : 43.36%, H : 6.74% で, 試料は 2 水和物と判断された. この水分量はカルフィッシャー水分計によっても確認された.

2.3. 粉末 X 線測定

試料の粉末 X 線測定は X 線回折装置 (理学電機 KK 製 RAD-C 型) により Cu K α 線 (湾曲モノクロメーター) を用い室温にて行った. 非晶質ハローピークの位置は, 本装置に付属する多重ピーク分離による結晶化度算出プログラムを利用し, スムージングしたハローパターン上でカーソルを 0.1° (2θ) ステップで繰り返し読み取り, $\pm 0.1^\circ$ の測定誤差範囲内でその位置を評価した.

2.4. ゲスト薬物の飽和溶解濃度の測定

ゲスト薬物及びロール混合試料の水に対する溶解は 30°C インキューベーターにて行い, 3 時間までの飽和溶解濃度は各ゲスト薬物の固有吸収波長で定量することにより求めた. CD-ゲスト薬物系の溶解度相図は CD 濃度 2 wt % までの範囲を調べた. 包接体の安定度定数は, Higuchi らにより提案された方法⁷⁾に従い, 溶解度相図から見かけの安定度定数として見積った.

2.5. IR 吸収測定

試料の IR 測定は日本分光 KK 製 IR-700 型分光器を用い, KBr 法により室温にて行った.

2.6. 含有水分の測定

試料に含有する水分量は カルフィッシャー水分計 (京都電子工業 KK 製 MKS-1S 型装置) により, 水分抽出溶媒 PE ミツビシ (ピリジン-エチレンジアリン系, 三菱化成工業 KK 製) を用いて測定した. 含有水分を調べるための試料の乾燥は真空ポンプにより 1 mmHg 以下の減圧度で行った. β CD の吸湿挙動は 2 水和程度吸湿した β CD 原料粉末を 86% RH (KHSO_4 飽和水溶液), 66% RH (NaNO_2 飽和水溶液) 及び 45% RH (KNO_3 飽和水溶液) の調湿容器内に室温にて静置し, 吸湿量の経時変化として調べた.

3. 結果及び考察

3.1. 粉体ロール混合と包接化

3.1.1. β CD ロール混合系

β CD を用い各種ゲスト薬物と粉末状でロール混合し

た試料は所定のロール混合時間ではほぼ完全に非晶質化された。その一例を β CD-IP 系について Fig. 2 に示した。物理混合物に見られる β CD と IP の各結晶性は 5 分間のロール混合で完全に消失した。IP は比較的融点 (76°C) が低く、 β CD に包接し易いことなどから⁹⁾、より速やかに非晶質化が進行したと考えられる。他種ゲスト薬物とのロール混合体においても非晶質化は容易に達成された。

CD とゲスト薬物との分子包接化挙動を調べる方法に、水に対する溶解度相図の検討がある。 β CD-ゲスト

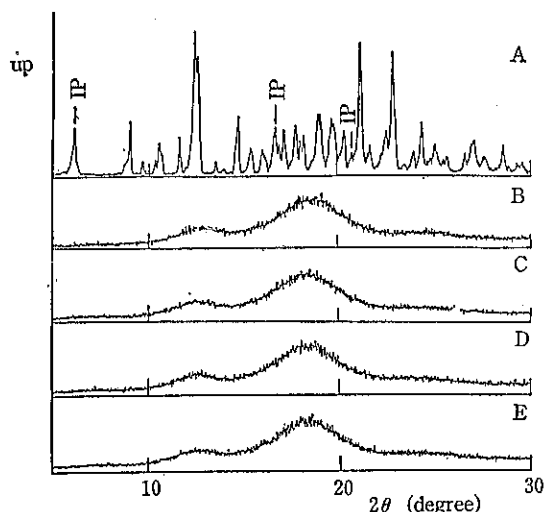


Fig. 2 Examples of x-ray pattern of amorphous roll mixture of β CD with ibuprofen
A: physical mixture without roll mixing,
B: roll mixing for 5 min, C: 10 min,
D: 15 min, E: 20 min

薬物系の溶解度相図の一例を IM, CA について Fig. 3 に示した。 β CD-IM 系の場合、IM の飽和溶解濃度は β CD とともに増大して A_L 型の溶解度相図を示した。一方 β CD-CA 系の場合、薬物飽和濃度は β CD とともに増大するが、さらに高濃度では溶解濃度は減少して溶解度相図は B_S 型を示した。これは水中で β CD-CA の水不溶性包接体が生成したことに起因する。 β CD とロール混合したこれらゲスト薬物の飽和溶解濃度は、いずれも β CD 濃度とともに増大する。IM では薬物のみの場合に比べさらに急峻な勾配を示し、同じ β CD 濃度では IM の溶解度がロール混合系で高められることから、溶解性の増大に顕著なロール混合効果が観察された。通常の湿式練合法では IM の β CD 包接体生成の報告はない。しかし凍結乾燥法ではその生成が知られており⁹⁾、ロール混合系での溶解性の増大は IP の β CD 包接体の生成に関係するものと推察される。

溶解度相図における直線部分の切片と勾配から包接体の見かけの安定度定数 (K') が算出される⁹⁾。これを β CD-ゲスト薬物系に適用して得た結果を Table 1 に、併せてロール混合系の結果とその混合効果比率及び溶解度相図の型式を示した。 β CD 水溶液中における薬物自体の安定度定数の値は 10^{-5} ~ 10^{-4} の範囲に広く分布した。 β CD とロール混合した多くの系で安定度定数の増大が観察されたが、いくつかの系には明確な効果は見られず、この中には調べた結果包接体が全く形成されない GF と、包接化が容易な CA の両極端が存在した。

先述のロール混合体 X 線散乱パターンには、観測した 30° までの範囲で 3 本の非晶質ハローピークが観測された。特に 13° 付近に現れる内側のハローピークは、ロー

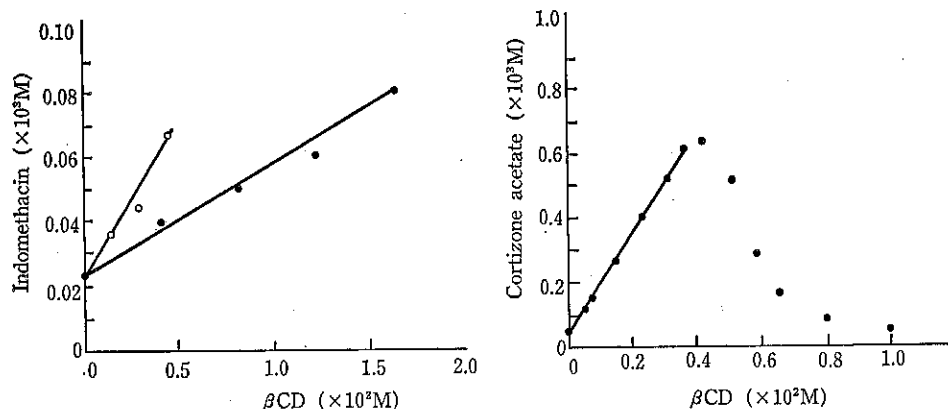


Fig. 3 Phase solubility diagrams of β CD-indomethacin system and β CD-cortizone acetate system in water at 30°C
●: guest compound, ○: roll mixed with β CD

Table 1 Apparent stability constants (M^{-1}) in β CD-guest compound system, effective ratio of roll mixing and types of phase solubility diagram

	Apparent stability constant		Effective Ratio	Type
	Guest compound	Roll mixture		
Griseofulvin (GF)	10	5	0.5	A _L
Nalidixic acid (NA)	20	—	—	A _L
Nifedipin (NI)	70	60	0.9	A _L
Triamterene (TT)	120	260	2.1	A _L
Indomethacin (IM)	150	470	3.2	A _L
Dicumarol (DR)	170	840	5.1	A _L
Phenacetin (PC)	220	—	—	A _L
Reserpine (RP)	220	1030	4.6	A _L
Tolbutamide (TB)	220	900	4.1	B _s
Chloramphenicol (CP)	320	—	—	A _L
Medazepum (MD)	560	430	0.8	A _L
Sulfamethizole (SM)	640	—	—	A _L
Prednisolone (PN)	740	—	—	A _L
Phenytoin (PT)	750	710	0.9	B _s
Cotizone acetate (CA)	3860	3900	1.0	B _s
Ibuprofen (IP)	5080	51170	10.1	B _s
Testosterone (TS)	11020	38980	3.5	B _s

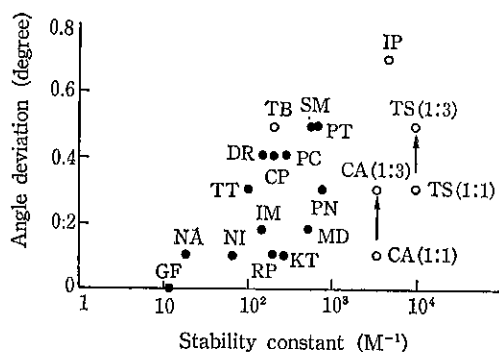


Fig. 4 Relation between angle deviation of inner halo peak and apparent stability constant (K') of various guest compound systems with β CD

●: A_L type of phase solubility diagram,
○: B_s type Abbreviation of guest compounds is cited in Table 1.

Upward arrow represents an increase in angle deviation of roll mixture with molar ratio 3 of CD to guest compound from that of equimolar roll mixture.

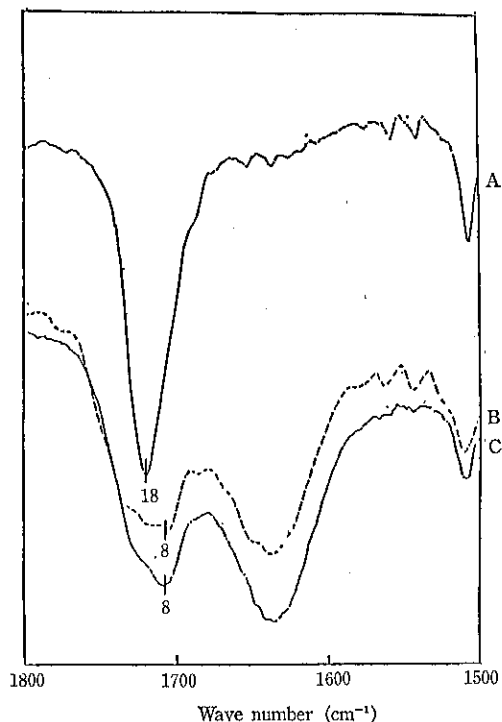


Fig. 5 IR spectra of β CD-ibuprofen system
A: ibuprofen itself, B: roll mixture system, C: inclusion complex

ル混合系では β CD 単独のそれに比べ低角度側へわずかにずれて観測されることから⁹⁾, 精査して得られるずれの程度と包接体の安定度定数との関係を Fig. 4 に示した. 用いたゲスト薬物は安定度定数の広い範囲に分布した. TS 及び CA は β CD に容易に包接し, その包接モル比 (薬物 : β CD) はそれぞれ 2 : 3 及び 1 : 2 であることが知られている¹⁰⁾. これらゲスト薬物は β CD との混合モル比を 1 から 3 に増すとずれは増大する. それを図中に矢印で示した. これより, 安定度定数の高い

薬物ほど大きいずれを示す傾向があり, その中には β CD への包接化が容易な薬物が多く含まれた.

次に, β CD-IP 系でのロール混合包接化挙動を IR 測定により検討した. Fig. 5 に β CD-IP 系のロール混合体と包接体の IR スペクトルを示した. ロール混合系の IP のスペクトルは, ゲスト薬物自体のそれと異なり包接体のそれに酷似し, β CD-アスピリン混合粉碎系で見出された挙動¹¹⁾に類似することから, 系内に包接体の生成が示唆された.

Table 2 Apparent stability constants (M^{-1}) in α CD-guest compound system, effective ratio of roll mixing and types of phase solubility diagram

	Apparent stability constant		Effective Ratio	Type
	Guest compound	Roll mixture		
Ibuprofene	42	210	5.0	A _L
Indomethacin	59	130	2.2	A _L
Tolbutamide	63	240	3.8	A _L

Table 3 Apparent stability constants (M^{-1}) in γ CD-guest compound system, effective ratio of roll mixing and types of phase solubility diagram

	Apparent stability constant		Effective Ratio	Type
	Guest compound	Roll mixture		
Indomethacin	21	120	5.7	A _L
Tolbutamide	76	340	4.5	A _L
Ibuprofen	150	290	1.9	B _s

Table 4 Apparent stability constants (M^{-1}) in dimethyl β CD-guest compound system, effective ratio of roll mixing and types of phase solubility diagram

	Apparent stability constant		Effective Ratio	Type
	Guest compound	Roll mixture		
Tolbutamide	210	530	2.5	A _L
Indomethacin	630	3270	5.9	A _L
Ibuprofen	4600	3780	0.8	A _L

Table 5 Apparent stability constants (M^{-1}) in β CD polymer-guest compound system, effective ratio of roll mixing and type of phase solubility diagram

	Apparent stability constant		Effective Ratio	Type
	Guest compound	Roll mixture		
Tolbutamide	130	230	1.8	A _L
Triamterene	190	440	2.3	A _L
Indomethacine	350	880	2.5	A _L
Ibuprofen	1700	2060	1.2	A _L
Cortizone acetate	2440	3110	1.3	A _L

Table 6 Carbonyl stretching vibration band of ibuprofen mixed with various cyclodextrins

	Roll mixture	Inclusion complex
α CD	1709	1713
β CD	1710	1702
Hydroxypropyl β CD	1708	1712
β CD polymer	1712	1712
Dimethyl β CD	1732	1733
Trimethyl β CD	1735	1736
γ CD	1708	1708

unit: cm^{-1}

Strong stretching band of ibuprofen itself occurs at 1718 cm^{-1} .

3.1.2. β CD 以外の CD とのロール混合系

β CD との包接が可能ないくつかのゲスト薬物について、 β CD 以外の CD 類とのロール混合包接化挙動の検討を行った。 α CD、 γ CD、DM β CD 及び β CD ポリマーの薬物包接体の安定度定数の結果をそれぞれ **Table 2**, **Table 3**, **Table 4** 及び **Table 5** に示した。ほとんどのロール混合系で安定度定数の向上が実測された。調べた薬物のうち IM とトルブタミドでは安定度定

数の増大比率は CD の空洞径とともに増す傾向にあるが、CD の溶解度の違いには明確な関係は見出せない。

γ CD-IP 混合系の IR スペクトルを **Fig. 6** に示した。 γ CD とロール混合した IP の IR スペクトルは γ CD 包接体のそれに良く類似した。他の CD 類について IP の $\nu(\text{C}=\text{O})$ の結果を **Table 6** に示した。各種 CD 類の場合ロール混合した IP の $\nu(\text{C}=\text{O})$ は包接体のそれに良く類似している。ここで、DM β CD 及び TM β CD との混合系の吸収バンドは高波数側へシフトした。これは CD 分子の水酸基がメトキシ基に置換されているため IP の水素結合が弱められたと解釈される¹²⁾。これらの結果から、用いたゲスト薬物は広く各種 CD に対しても粉体ロール混合により容易に包接化されることが推察された。

3.2. 包接化と水分

CD の安定包接体は無水物である場合は稀で、大抵は水和物として生成すると言われる¹³⁾。乾式での粉体ロー

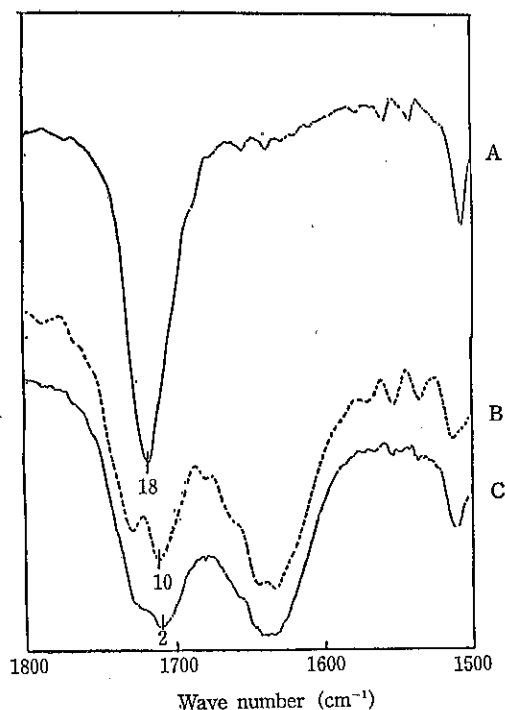


Fig. 6 IR spectra of γ CD-ibuprofen system
A: ibuprofen itself, B: roll mixture system, C: inclusion complex

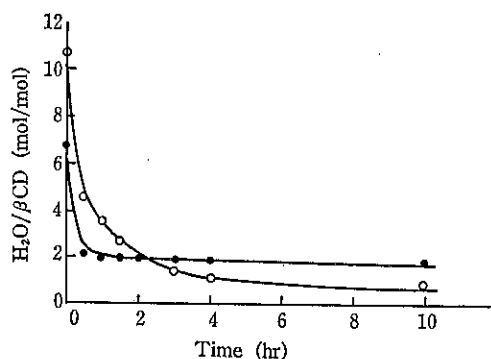


Fig. 7 Changes in water content of recrystallized β CD (○) and inclusion complex of ibuprofen (●) under reduced pressure

Table 7 Water content absorbed in β CD inclusion complexes with various guest compounds

Preparation	Ibuprofen	Tolbutamide	Diethylstilbestrol	Testosterone
I	6.7	11.2	12.4	7.2
II	1.9	1.9	2.0	1.8

I: allowed the inclusion complex to stand on 50% RH for 72 hr at 20°C

II: dried I under reduced pressure

ル混合系では湿式法に比べ共存する水分量がきわめて少ない。それ故、粉体ロール混合による包接化を検討する場合、包接化に関与する水分量とその存在状態を明らかにすることは必要である。

水からの再結晶 β CD 及び IP の β CD 包接体を減圧乾燥し、試料に含まれる水分量の経時変化を調べた結果を Fig. 7 に示した。再結晶 β CD は最初の30分で急激な水分の減少を示し、それ以後は徐々に低下して最終的には1水和物に達した。Lindner らは結晶構造解析の結果から、 β CD・12水和物の水分子は空洞内に5.5分子、空洞外に6.5分子と分かれて分布し、その存在状態に違いがあることを指摘している¹⁴⁾。 β CD 再結晶体及びそれを減圧乾燥したものの粉末 X 線パターンを Fig. 8 に示した。明らかに空洞外水分の乾燥に起因する結晶形の変化が認められた。 β CD-IP 包接体では最初の30分ではほぼ2水和物に達し、以後は水分量に顕著な変化は認められなかった。他のゲスト薬物の β CD 包接体について調べた結果を Table 7 に示した。湿式練合法で調製した包接体をさらに 20°C, 50% RH で72時間調湿処理した試料はそれぞれ固有の吸湿状態にあるが、これを減圧乾燥した場合いずれも約2水和物相当になるのは興味深い。

CD 類の吸湿挙動は既に詳細に報告された¹⁵⁾、開放系

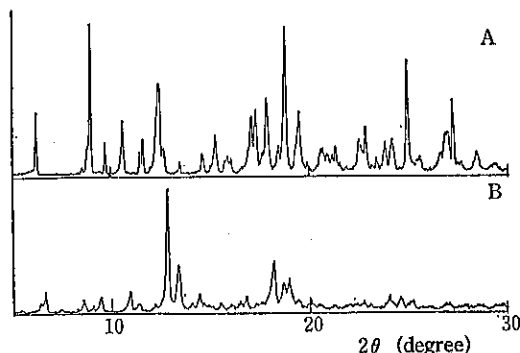


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of (A) recrystallized and (B) dried β CD

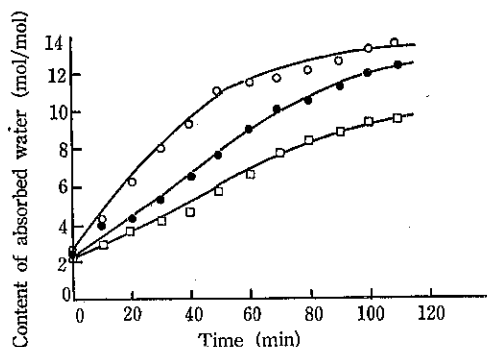


Fig. 9 Hygroscopic isotherms of β CD under different humidity

□: 45% RH, ●: 60% RH, ○: 80% RH

にある CD 類の吸湿挙動はつねに大気中の湿度と平衡関係にある。異なった相対湿度下に静置した β CD の吸湿挙動を Fig. 9 に示した。吸湿水分量は時間とともに相対湿度が高いほど増加し、60% RH, 2時間では約12水和物状態に達する。しかしこの状態でも β CD は見かけ上粉末状を呈した。本研究でのロール混合時間20分では β CD は4水和物相当に達する。ロール混合処理された試料はより微細化して表面積を増し、吸湿量はさらに増大すると予想される。このような乾式ロール混合において、包接体に同時に内包される水分は IP などの薬物では β CD のもつ吸湿性によって充分供給されるものと考えられる。

4. 結 言

固相での CD 包接体形成に及ぼすロール混合効果について、主に溶解度法による安定度定数の変化を指標として検討した。得られた結果は次のようにまとめられる。

- (1) ロール混合処理を行ったほとんどのゲスト薬物は20分間の混合で完全な非結晶状態に変化した。
- (2) IP など β CD への包接化が容易なゲスト薬物にはロール混合により見かけの安定度定数に増大が見られ、包接体形成にロール混合効果が認められた。
- (3) β CD 以外の

CD 類について、 β CD との包接化が容易ないくつかのゲスト薬物は α CD、 γ CD、ジメチル β CD 及び β CD ポリマーとの包接化にもロール混合効果が認められ、IR の結果からも支持された。(4)減圧乾燥を行った IP などいくつかの薬物では、その β CD 包接体に少なくとも約2分子相当の水が空洞内に残存した。(5)60% RH 下でのロール混合操作条件下では β CD は4水和物状態にまで吸湿し、乾式ロール混合においても包接体の生成が充分可能であることが推察された。

引用文献

- 1) 御船 昭, 島 淳之, 有合化, **45**, 116 (1977)
- 2) 仲井由宣, ファルマシア, **17**, 601 (1981)
- 3) 河野健治, 仲井由宣, 薬学雑誌, **105**, 1071 (1985)
- 4) Y. Nozawa, N. Osada, H. Kishimoto, Pharm. Ind., **53**, 691 (1991)
- 5) 野澤靖夫, 岸本英之, 宮城島惇夫, 広田貞雄, 粉体工学会 第27回 夏期 シンポジウム講演要旨集 32頁 (1991)
- 6) 上野桂平, 山口輝夫, 吉田功一, 日向一郎, 関口慶二, 薬剤学, **23**, 284 (1963)
- 7) T. Higuchi, K. A. Connors, Adv. Anal. Chem. Instr., **4**, 117 (1966)
- 8) M. Kurozumi, N. Nambu, T. Nagai, Chem. Pharm. Bull., **23**, 3062 (1975)
- 9) 上釜兼人, 化学と薬学の教室, **59**, 73 (1978)
- 10) K. Uekama, T. Fujinaga, F. Hirayama, M. Otagiri, M. Yamasaki, Int. J. Pharm., **10**, 1 (1982)
- 11) Y. Nakai, S. Nakajima, K. Yamamoto, K. Terada, T. Konno, Chem. Pharm. Bull., **26**, 3419 (1978)
- 12) 堀口 博著「赤外吸収図説総覧」195頁, 三共出版, 東京, (1987)
- 13) 井上義夫, 化学と工業, **43**, 907 (1990)
- 14) K. Lindner, W. Saenger, Angew. Chem., Int. Ed Engl., **17**, 649 (1987)
- 15) Y. Nakai, K. Yamamoto, K. Terada, A. Kajiya, I. Sasaki, Chem. Pharm. Bull., **34**, 2178 (1986)

特許一言メモ No. 123

——特許出願人の識別ラベル——

特許・実用新案の電子出願の受け付け開始にあわせ、すべての出願人には、出願人コードが付与される。あらかじめ出願したことのあつた人には出願人のコード番号をバーコードにした「識別ラベル」が特許庁への事前の請求により、10枚づつ単位で発行され、以後このラベルは出願時の押印のかわりに貼付する。はじめて出願した人にはその時に、出願人コードが付与される。

また、特許事務所に依頼して出願する場合、代理人として1件毎に委任状が必要であったが、今後継続して依

頼する弁理士には「包括委任状」を提出しておくことで出願毎の委任状は必要としない。(特許室)



識別ラベルの見本

バブルを応用した微粉末製造法

落 合 鍾 一* 上 野 學**
Shouichi Ochiai Manabu Ueno

1. ま え が き

近年、粉末冶金法においてはメカニカルアロイング法が脚光を浴びるなど技術の発展が著しい。粉末冶金法を応用した新素材の開発が活発になるにつれて、粒径、構造、組成、形態等の粉体特性が更に高度に制御された原料粉末の需要が増している。これらの粉体特性は製造プロセスに支配されるため、新しい製造法の開発は従来にはない特性をもつ粉末を産み出す可能性がある。ところで、溶けた金属にガスを吹込むと金属の泡すなわちバブルが生ずる。本稿で紹介する粉末製造法はこのバブルの破裂を利用するという全く新しい発想に基づいたものである。この方法はガスバブリング法と命名され、製造原理もさることながら得られる粉末にも注目すべき特色がある。

2. 従来法との比較

現在、合金粉末の主な製造方法にはアルゴンガス噴霧法 (Ar At.), 真空噴霧法 (Vacuum At.), 回転電極法 (REP), 急冷凝固法 (RSR) があり、それぞれ原理に大きな違いがある¹⁾。すなわち、アルゴンガス噴霧法はタンディッシュから流出する溶湯に、ノズルから噴出するアルゴンガスを吹きつけて噴霧化する。真空噴霧法では、水素等の高圧ガスを過飽和に含む溶湯を真空中に放出させ、ガスの膨張圧力で一気に噴霧させる。また、回転電極法は母合金からなる回転電極と非消耗電極間で

アークを発生させ、母合金を溶解し、回転に伴う遠心力により母合金を飛散させる。急冷凝固法においては溶湯を回転するディスク上に流出し、その遠心力を使って飛散させる。ただし、雰囲気として He などの冷却媒質としているので、飛散した溶湯は急冷凝固することになる。

ガスバブリング法 (以後 GB 法と呼ぶ) はこれら従来法に依らない全く新しい原理に基づく合金粉末製造法であり、そのため得られる粉末は特有な形態を有する²⁾。

Fig. 1 は各方法によって製造された粉末の粒度分布を比較したものである。従来法の場合、いずれも粉末の粒径は数10から数100 μm の広い範囲に分布している。したがって、粒径を揃えるためには篩等による分級操作が必要となる。一方、GB 法においては、従来法の限界を越えた1~10 μm の小さな粒径をもち、粒径分布幅の狭い粉末を製造できることがわかる。粒径が10 μm より小さい粉末は、金属射出成形、メカニカルアロイングなどに対する優れた原料粉末となる他、その焼結体の組織が

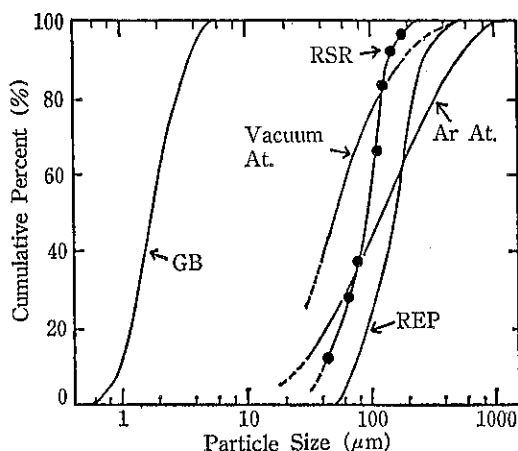


Fig. 1 Comparison of the particle size distribution of powders produced by various methods.

* 西東京科学大学 理工学部 物質工学科
(〒409-01 山梨県北都留郡上野原町八ツ沢字乙越
2525番)

Tel. (0554) 63-4411

** 広島工業大学 機械工学科
(〒731-51 広島県佐伯区三宅2丁目1番1号)
Tel. (0829) 21-3121

微細になり機械的特性や超塑性³⁾による加工特性の改善が期待できるなど、工業上のメリットは大きい。

3. 原理と装置

GB法は鉄鋼精練での環流式真空脱ガスプロセス(RH法)にヒントを得て考案されたものであり、その原理をFig. 2に示す。ルツボ内には所定の組成をもつ合金が装入されており、真空中で溶解させる。溶解後、溶湯中にノズルを通してアルゴンガスなどの不活性ガスを導入する。ノズルの先端部にはポーラスレンガが取り付けられており、不活性ガスの細かいバブル(気泡)が大量に発生する。溶湯表面は減圧雰囲気であるため、表面に到達したバブルは激しい破裂を伴って消滅すると同時に、その破裂の力学的エネルギーによってバブル皮膜およびその近傍の溶湯が飛散する。噴霧状態の液滴はガス流によって上昇し、高速回転している冷却用銅製回転ディスクに衝突して急冷凝固後、回収容器に飛ばされる。

ガスバブリング法の原理を基に試作した装置の概要をFig. 3に、チャンバー内の詳細をFig. 4に示す。ルツボはアルミナ製であり、高周波誘導を加熱源としている。また、チャンバー内はメカニカルブースターを接続したロータリーポンプにより排気する。バブリング中は常に真空ポンプを作動させ溶湯表面の減圧状態を保つようにしている。なお得られた粉末の回収は、酸化を防ぐため充分冷却後行なう。

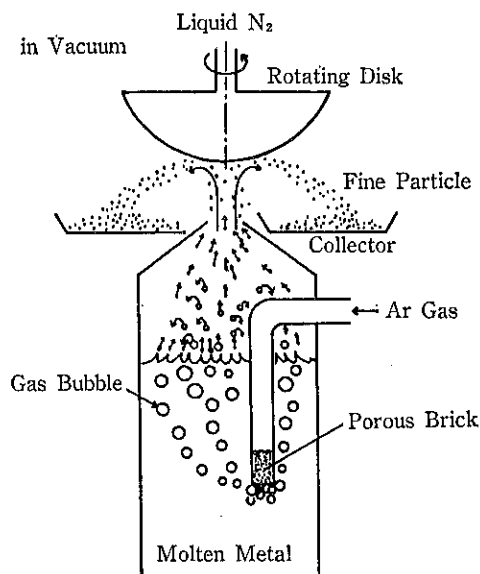


Fig. 2 Principle of gas bubbling atomization process.

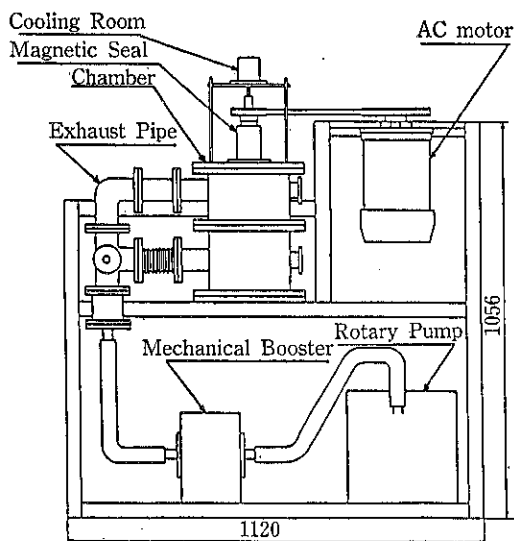


Fig. 3 Schematic illustration of the GB apparatus.

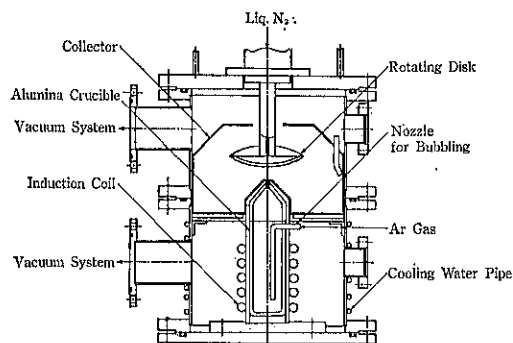


Fig. 4 Illustration of the chamber of the GB apparatus.

4. 粉末の性状

本装置によって得られる粉末の代表的な形態をFig. 5に示す。これはCu-50 at % Al合金粉末の例であり、一般に、粉末は破片状を呈し、個々に複雑な形状を有している。このような傾向は水噴霧粉末のそれに類似しており、冷却速度が大きいことを示している。すなわち、バブルが破裂して生じた液滴のうち、バブル表面の断片のような体積が小さい粉末は表面積/体積比が大きいため飛散している間に急速に冷却されること、また体積が比較的大きい液滴は装置の上部に設けられた回転円盤に衝突し、破碎と強制冷却がなされることなどに原因していると考えられる。ところで、粉末断面の観察結果

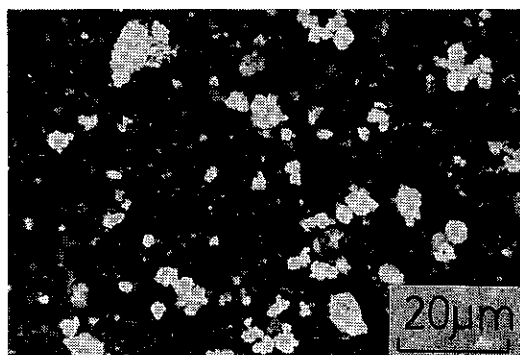


Fig. 5 Micrograph of Cu-50at % Al powder produced by GB process.

によれば、粒内は多数のサブミクロン結晶粒から構成されていることが明らかとなっている。

5. 制御因子

ガスバブリング法で制御すべき因子としては、1) 噴霧時の溶湯温度（噴霧温度）、2) バブリングガスの流量、3) 噴射ノズルの口径、4) 冷却用円盤の回転数などが考えられる。以下にこれら因子の影響について述べる。

Fig. 6 は、溶湯温度の影響としてアルミニウムの場合

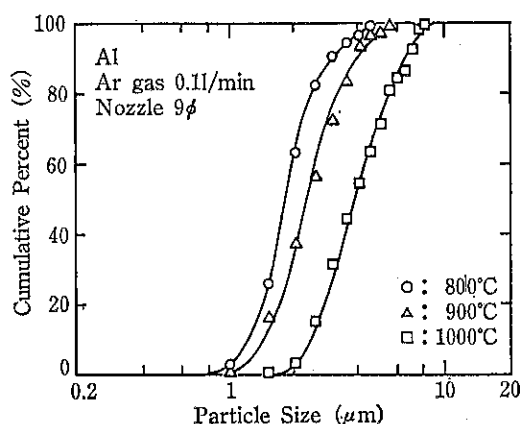


Fig. 6 Effect of atomization temperature on particle size distribution of Al powder.

合を示したものである。溶湯温度が高いほど得られる粉末の平均粒径は大きくなる傾向にある。一般に、液体金属の粘性係数は温度の増大と共に減少することが知られている。このことは、温度が高くなると金属液体を上昇

するバブルの運動エネルギーを増し、バブル破裂に伴う溶湯表面の乱れを促進する。その結果、より粒径の大きな液滴が飛散すると考えられる。平均粒径のシフト量は100°C に対し約 $2\mu\text{m}$ である。良好な噴霧状態を継続させるには、溶湯温度に対応したバブリングガスの流量の調整が重要である。すなわち、単位時間当りの流量が小さすぎても大きすぎても、定常的なバブルの発生と破裂が生じないことになり、粉末の回収効率も著しく低下する。しかし、流量が最適である場合には、粒径分布におよぼす流量の影響は比較的小さいことが見出されている。粉末が噴き出してくるノズル先端の口径を変えることは、粉末の分級ならびに粉末回収量の制御に有効である。すなわち、適当な口径を選ぶことにより平均粒径を最小とすることができる。また、一般に口径を小さくすると噴出するガス流速が増大するため、粉末回収量が増す傾向がある。Fig. 7 に冷却用円盤の回転数と粒度分布との関係を示す。冷却用円盤の回転数を増大させると、粒径分布曲線は立上がり、粒度分布幅は狭くなることがわかる。しかし、細粒側での粒径分布にあまり影響しないことから、むしろ粗大な液滴が高速回転している円盤に衝突し、機械的に分断されると推定できる。

以上に述べた制御因子のうち、1) と 2) は定常的な噴霧状態の実現と維持に、3) と 4) は粉末の粒径の制御に対し、主な役割を担っていると言える。

最後に、合金組成の影響を、Cu-Al 系2元合金を代

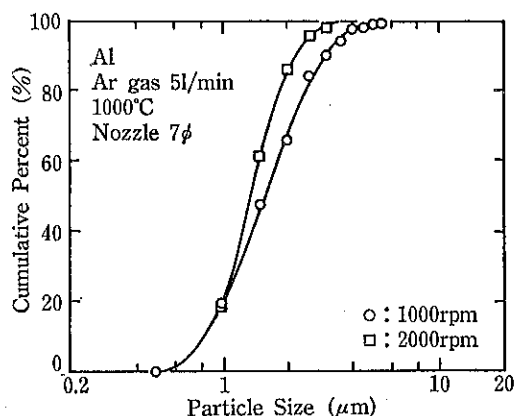


Fig. 7 Effect of the revolution number of rotating disk on particle size distribution.

表例として Fig. 8 に示す。1) ~ 4) のバブリング条件を一定として粉末製造を行なっても、明らかに組成により粒径分布に違いを生じている。各溶湯の粘性が組成

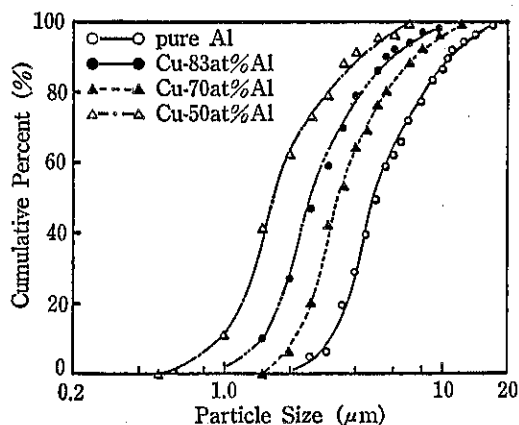


Fig. 8 Particle size distribution of Cu-Al powders with various compositions.

によって変化することがシフトの主な原因と考えられる。このことは目的とする粒径をもつ合金粉末を製造す

るためには、合金粉末の組成に応じた各因子の調整が必要となることを示唆している。

6. ま と め

GB 法においては、粉末の回収量を増やすためにパブリックを長時間行なわなければならない、エネルギーコストが大きくなるなどの問題点もある。しかし、得られる粉末は粒度分布が狭く、かつ通常の方法では作成が困難な1~10μmの粒径範囲にある粉末を製造できるという大きな特徴がある。したがって、超微粉では細かすぎ、アトマイズ粉末では大きすぎるような粉末の用途に対して、今後ニーズが期待できよう。

参 考 文 献

- 1) 加藤, 草加: 鉄と鋼, **3** 305 (1984).
- 2) 落合, 上野, 小島, 高島, 金刺: 軽金属, **37** 665 (1987).
- 3) 小林: 塑性と加工, **26** 232 (1985).

特許一言メモ No. 124

——「カップヌードル」の特許切れ——

日清食品は「カップヌードル」と味つき乾めんの製法特許、および包装容器の実用新案権を数件持っていたが、それらの全部が権利切れとなった。

その基本特許の内容は、蒸しめんを油であげる過程でカップと同じ形をした金属容器を使って上部が「密」、下部が「疎」というめんの塊を作ること、カップに入れたときに見た目がきれいで輸送中にめんが壊れにくいなどの利点を持つ。権利の切れた日清方式を早速、マネる会社も予想されている。日清食品は昭和50年から58年にかけて特許や実用新案を「たて」に同業他社と法廷闘争をくりひろげ、その間にも商品名を売り、販売シェア

を拡大し、売り上げを伸ばしてきた。

(日経 平2.11.12 ほか)

特許の有効な間、特許権で第三者の実施を阻止することも大切であるが、そのあいだに販売シェアを拡大しておくことの方が、はるかに大切である。

なお、特許の存続期間は、公告日から15年、新用新案は10年であり、かつ、出願日からそれぞれ20年、15年の短い方で満了となる。また、毎年登録料を特許庁に支払っていることが前提で、納付をおこたると無効になってしまう。(特許室)

粉砕による微粒子，超微粒子製造の考え方

神 田 良 照*

Yoshiteru Kanda

1. はじめに

ファインセラミックス，焼結，マイクロエレクトロニクスなどの各種の粉体プロセスによる新素材の開発で扱われる粉体は，ますますファイン化の傾向にあり，超微粒子製造の必要性が高まって久しい．この超微粒子の製造には，気相反応法，液相合成法，凍結乾燥法などがあり，気体，液体，固体のいずれも原料となり得る．これら上記の方法で容易にサブミクロン粒子が得られている^{1,2)}．これに対して，物理的製造法の一つである粉砕によって得られる粒子は全体的に粗く，不純物の混入などの問題もあり前述の方法に対して劣る点もあるが，プロセスが単純であること，取り扱える粒子径範囲が広く多量の処理が可能であることなどにより粉砕は微粒子製造法としてこれまで広く用いられてきた．近年の超微粒子の必要性とともに粉砕技術も，より一層の微粉化へと研究が進められ，分級操作を組み入れた粉砕プロセス，新しい粉砕機の開発が行われ，微粉砕の重点はサブミクロン粒子の製造へと移ってきている．粉砕に要するエネルギーあるいは粉砕抵抗は，一般に，碎料粒子径の関数で表わされ³⁾，粒子径の減少とともに増大し，粉砕速度あるいは粉砕効率，すなわち入力エネルギーの増加とともに減少し^{4)~6)}，ついにはゼロになったり⁴⁾全く逆の負の粉砕現象が観察されるようになる^{10,11)}．しかし，粉砕産物中の最小粒子径としてはやくから $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ が測定されている^{12,13)}．1個の粒子の破壊荷重あるいはエネルギーは粒子径の減少とともに小さくなるので，碎料粒子に確実に粉砕エネルギーを与えることができれば，粉砕によりサブミクロン粒子の製造は可能であることが予想できる．

2. 理想的強度と実測強度

碎料粒子各々が全く同一の荷重を受けると仮定すると破壊は強度の小さい粒子から破壊していく．また，成形された試験片が均一な方向の応力を受けるとき，破壊の起点は試験片体積中の一番弱い点となる．粉砕プロセスにおいては，碎料は決して均一な応力を受けることはないが平均的に強度の小さい粒子が粉砕されるため，粉砕によって生じた粒子は親粒子より強度が増大することが予想される．その結果，粉砕の進行とともに碎料粒子の強度は増大し粉砕速度が減少してくる．最初に，粉砕にかかわるであろう最も基本となる強度について述べる．

2.1 理想的強度

材料が完全に均一であって全く欠陥を含まない場合の強度をその材料の理想（理論）的強度という．これは原子間あるいは分子間結合力に相当する強さである．原子相互間には Fig. 1 に示すように引力と反発力が作用し合い，それらは原子間距離により変化しある値のとき

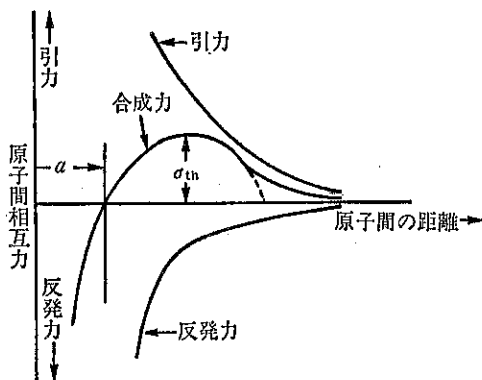


Fig. 1 原子間の距離と原子間相互力

* 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 理想的強度と実測強度

物 質	理想的強度 $\sigma_{th} \times 10^{-9} [\text{Pa}]$	実 測 強 度 $\sigma_{ex} \times 10^{-6} [\text{Pa}]$
ダイヤモンド	200	~1800
グラファイト	1.4	~15
タンゲステン	86	3000 (引き伸ばしによるかたい針金)
鉄	40	2000 (高張力用鋼製針金)
MgO	37	100
NaCl	4.3	~10 (多結晶状試料)
石英ガラス	16	50 (普通の試料)

ろで平衡を保っている¹⁴⁾。理想的強度は、この平衡を破る強度であり、エネルギー計算から求められている。

すなわち、引力と反発力とからの合成力を Fig. 1 に示したように正弦曲線に近似し、破壊までに要した仕事量は、すべて破壊によって生じた新しい面を作るためのエネルギーに等しいとして、理想的強度 σ_{th} は次式となる。

$$\sigma_{th} = \left(\frac{rY}{a} \right)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 r は表面エネルギー、 Y はヤング率、 a は格子定数である。Table 1 に $E_g \cdot (1)$ から計算された理想的強度を示した¹⁵⁾。Table 1 には同時に実測強度も示した。

その他、理想的強度をヤング率の $\frac{1}{10}$ と略算する方法もある¹⁶⁾。

2.2 実測強度

材料に均一に応力が加えられたとして、その応力が理想的強度に達すると、すべての原子面間で同時に破壊が生じ、その瞬間に材料は原子、分子単位にばらばらになることになる。しかし、一般の破壊は、数個程度に分離するのが現実である。これを説明するのは、原子間になんらかの弱い結合の部分が存在しなければならない。現実には、この弱い結合の部分が存在することによって理想的強度に達する前に破壊が起こることになり、Table 1 に掲げた理想的強度と実測強度との差が説明されている。Griffith¹⁷⁾ は、材料中の弱い結合の部分として Fig. 2 に示したいわゆる、グリフィス・クラックを仮定した。そして、仮設仕事の原理により、この弱点、クラックが拡大していく限界クラック長さを、クラックの表面エネルギーとクラックのない場合の弾性ひずみエネルギーとの関係から求め、実測強度、 σ_{ex} を次式で定義した。

$$\sigma_{ex} = \left(\frac{2rY}{\pi C} \right)^{1/2} \quad (2)$$

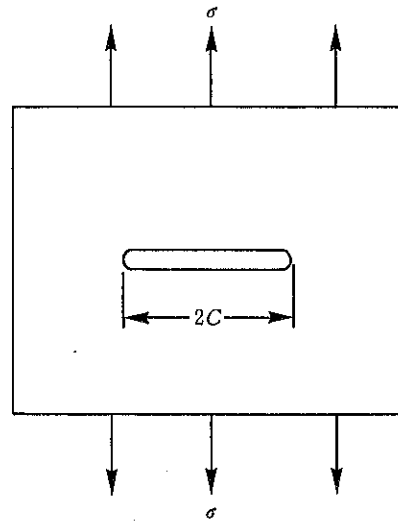


Fig. 2 グリフィス・クラック (a =応力, $2C$ =クラックの大きさ)

実測強度は、材料中に潜在するクラックの大きさによって同一材料でも変化することがわかる。

3. 強度の試験片体積による変化

材料の強度測定を行う場合、試験片の大きさによって測定値が変わること、特に試験片の体積が小さくなるとそれによって測定された強度が増大することはよく知られている。この現象を強度の寸法効果とよんでいる。また、岩石やガラスの実測強度が注意深い実験においても相当なばらつきを有することもある。これは、材料中には前述したグリフィス・クラック（ここでいうクラックとは強度に影響を与える欠陥という意味である）の存在が認められており、その数はきわめて多くまたそのひとつひとつは、大きさ、形、方向などの強度に影響する要因がすべて独立な分布を有することによるものと考えられている。体積の大きい試験片は小さい試験片に比べ

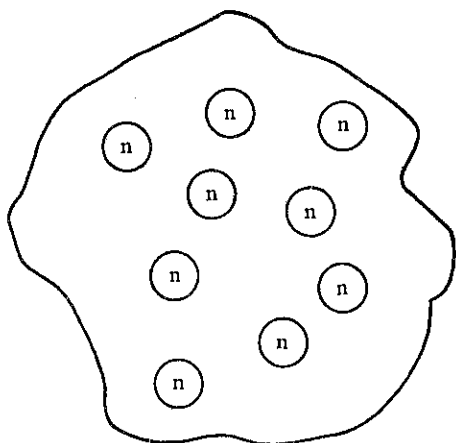


Fig. 3 母集団と標本のモデル

て、より多くのこれらの欠陥を含み、弱い欠陥を含む確率も大きくなる。故に試験片の体積が小さくなると測定強度が増大することが予想でき、破壊（強度）についての確率論的考察が行われてきた。

実測強度とは、Fig. 3 に示すように無限の母集団から同一寸法に整形された試験片（標本）の強度測定を行い、測定値の算術平均、中位値あるいは最頻値を示すことが多い。破壊の確率論的考察においては、Fig. 3 に示したように、いろいろな大きさのクラックないしきず（欠陥）は試験片の単位体積当たり一定の数だけ含まれていると仮定し考察されている。 n を試験片内のクラック（欠陥）の総数とすると、実測される試験片の強度は、 n 個のクラックのうちでもっとも弱いクラックによって決められることになる。したがって、一定体積の試験片を用いて強度測定を行う場合、確率論的には、クラックの大きさ（強度）がある分布関数をもった母集団から大きさ n の標本を取り出して強度測定を行うことになる。 n 個の標本中の最小の強度を与えるクラックによって 1 つの測定値が決まり、ばらつきを考慮する場合は、

n 個中の最小値の分布を知る必要がある。Epstein¹⁸⁾ はクラックの大きさ（強度）の分布関数 5 種類について考察を行っている。ここでは、その中の一つ、分布関数として次ぎに示す Weibull 分布¹⁹⁾ を用いた場合について紹介する。

$$F(x) = 1 - e^{-\alpha x^m} \quad (3)$$

ここで、 $F(x)$ はクラックの強度が x をこえない確率（積算分布関数）、 α, m は定数で特に m を Weibull の均一性係数といい、1 より大きい値と定義されている。

クラックの強度の母集団が Eq. (3) で表わされ、この中から n 個のクラック（試験片の体積が一定）を取り出したときの強度の最小値 x の確率密度関数 $g_n(x)$ は次式となる。

$$g_n(x) = n f(x) [1 - F(x)]^{n-1} \quad (4)$$

ただし、 $F(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx$ である。

実測強度を実測した数多くの強度のモード（最頻値） x_m とすると、 x_m は Eq. (4) が最大値を示す x の値で $dg_n(x)/dx = 0$ で与えられ次式のようにになる。

$$[1 - F(x_m)] f'(x_m) = (n-1) f^2(x_m) \quad (5)$$

x_m は $F(x)$ の形で決まることがわかる。 $F(x)$ に Eq. (3) に示した Weibull 分布を適用して x_m を求めると次式が得られる。

$$x_m = \frac{1}{(\alpha n)^{1/m}} \left(1 - \frac{1}{m}\right)^{1/m} \quad (6)$$

Eq. (6) 中の n は、前述したように一定体積中に含まれているクラックの数であるから、Epstein の考えでは試験片体積に比例する。よって Eq. (6) は Eq. (7) のように表わすことができ、これを一般的な形として強度 S と試験片体積 V との関係で表わすと Eq. (8) となる。

$$x_m \propto V^{-1/m} \quad (7)$$

$$S = (S_0 V_0^{1/m}) V^{-1/m} \quad (8)$$

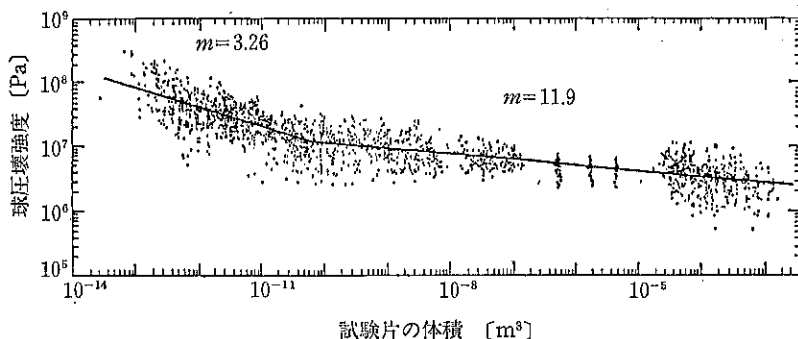


Fig. 4 石灰石の試験片体積と球圧壊強度との関係 (m = ワイブルの均一性係数)

Table 2 単粒子の強度と試験片体積の関係

試料	$S = (S_0 V_0^{1/m}) V^{-1/m} [\text{Pa}]$	粒子径の範囲 $x [\text{m}]$
石英ガラス	$S = 3.05 \times 10^6 V^{-1/6.16} \pm 1.37 \times 10^6$	$2.63 \times 10^{-2} \sim 5.60 \times 10^{-4}$
ホウケイ酸ガラス	$S = 5.56 \times 10^6 V^{-1/6.98} \pm 3.82 \times 10^6$	$3.29 \times 10^{-2} \sim 8.59 \times 10^{-5}$
石英	$S = 6.77 \times 10^5 V^{-1/4.56} \pm 7.80 \times 10^4$	$1.02 \times 10^{-1} \sim 2.52 \times 10^{-2}$
	$S = 1.50 \times 10^6 V^{-1/6.49} \pm 1.96 \times 10^5$	$2.52 \times 10^{-2} \sim 3.00 \times 10^{-3}$
	$S = 1.03 \times 10^7 V^{-1/21.9} \pm 8.82 \times 10^5$	$3.00 \times 10^{-3} \sim 3.00 \times 10^{-4}$
	$S = 3.05 \times 10^8 V^{-1/2.57} \pm 2.84 \times 10^6$	$3.00 \times 10^{-4} \sim 4.04 \times 10^{-5}$
長石	$S = 6.71 \times 10^5 V^{-1/6.01} \pm 9.80 \times 10^4$	$9.33 \times 10^{-2} \sim 3.85 \times 10^{-3}$
	$S = 3.25 \times 10^6 V^{-1/10.6} \pm 5.88 \times 10^5$	$3.85 \times 10^{-3} \sim 5.70 \times 10^{-4}$
	$S = 1.67 \times 10^4 V^{-1/2.21} \pm 1.18 \times 10^6$	$5.70 \times 10^{-4} \sim 4.34 \times 10^{-5}$
石灰石	$S = 1.62 \times 10^6 V^{-1/11.9} \pm 9.80 \times 10^4$	$1.01 \times 10^{-1} \sim 3.80 \times 10^{-4}$
	$S = 8.66 \times 10^3 V^{-1/3.26} \pm 4.90 \times 10^5$	$3.80 \times 10^{-4} \sim 4.54 \times 10^{-5}$
大理石	$S = 1.06 \times 10^6 V^{-1/13.2} \pm 9.80 \times 10^4$	$2.01 \times 10^{-2} \sim 3.68 \times 10^{-3}$
	$S = 3.35 \times 10^5 V^{-1/6.36} \pm 1.96 \times 10^5$	$3.68 \times 10^{-3} \sim 1.96 \times 10^{-4}$
	$S = 6.47 \times 10^8 V^{-1/3.20} \pm 1.18 \times 10^6$	$1.96 \times 10^{-4} \sim 3.28 \times 10^{-5}$
セッコウ	$S = 1.58 \times 10^6 V^{-1/24.9} \pm 9.80 \times 10^4$	$2.01 \times 10^{-2} \sim 3.80 \times 10^{-4}$
	$S = 4.84 \times 10^2 V^{-1/2.69} \pm 1.08 \times 10^6$	$3.80 \times 10^{-4} \sim 4.54 \times 10^{-5}$
ガラス	$S = 7.68 \times 10^6 V^{-1/6.32}$	$1.10 \times 10^{-3} \sim 1.90 \times 10^{-5}$
石英	$S = 6.19 \times 10^5 V^{-1/5.86}$	$2.54 \times 10^{-2} \sim 4.40 \times 10^{-5}$
タコナイト	$S = 1.16 \times 10^6 V^{-1/5.78}$	$5.08 \times 10^{-2} \sim 1.04 \times 10^{-4}$
石灰石-1	$S = 8.82 \times 10^5 V^{-1/6.21}$	$7.62 \times 10^{-2} \sim 7.40 \times 10^{-5}$
石灰石-2	$S = 2.25 \times 10^5 V^{-1/4.78}$	$1.91 \times 10^{-2} \sim 4.17 \times 10^{-4}$

m の値が大きいくほど試験片体積による強度の変化は小さく, $m = \infty$ のときに完全均一な材料となる (欠陥を含めて均一な材料という意味で, 欠陥を全く含まない理想的な材料という意味ではない)。

Fig. 4 に八嶋ら²⁰⁾が測定した石灰石の試験片体積による強度の変化を示した。また, Table 2 には Eq. (8) の関係を示した^{20)~22)}。

4. 粉碎に要するエネルギーの碎料粒子径による変化

強度の確率論的考察からも, また破壊は結合力の弱い点から始まることを考え合わせると碎料粒子径の減少とともに粉碎に要するエネルギーが増大することが予想できる。破壊, 粉碎に要するエネルギーの定義については, 粉碎工程のどこまでを目的粒子径の粒子を得るための仕事量と見なすかで議論の多いところである。しかし, 究極的には, 1 個の粒子の破壊エネルギーの集積と考えられる。Fig. 5 に示すように直径 (粒子径) x の球を平行平板で圧壊する場合, 破壊までに粒子に蓄えられた弾

性ひずみエネルギー E は次式となる²³⁾。

$$E = \int P d(D) = 0.832 \left(\frac{1-\nu^2}{Y} \right)^{2/3} x^{-1/3} P^{5/3} \quad (9)$$

ここで, P は荷重, D は変位, Y はヤング率, ν はポアリン比である。この E を 1 個の粒子を破壊 (粉碎) す

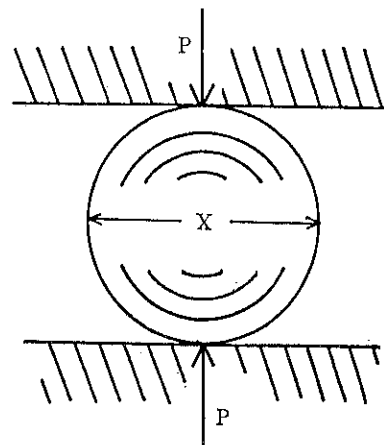


Fig. 5 球の圧壊

るのに必要なエネルギーと定義すると単位質量当たりの
破壊エネルギー E/M は、粒子の密度を ρ とすると次式
になる。

$$\frac{E}{M} = 4.99\pi^{-1}\rho^{-1}\left(\frac{1-\nu^2}{Y}\right)^{2/3}\left(\frac{P}{x^2}\right)^{5/3} \quad (10)$$

一方、この場合の強度すなわち球圧壊強度 S は、平
松ら²⁴⁾により次式が提案されている。

$$S = \frac{2.8P}{\pi x^2} \quad (11)$$

Eqs. (10), (11) から E/M は次式となり、強度 S から計
算できる。

$$\frac{E}{M} = 0.897\rho^{-1}\pi^{2/3}\left(\frac{1-\nu^2}{Y}\right)^{2/3}S^{5/3} \quad (12)$$

一般に粉砕で扱われる砕料は不規則形状であるが、こ
の場合も破壊は点載荷の状態が始まるため球の圧壊に近
くなる²⁵⁾。

また、標準的な破壊形態として、線載荷の円板試験片
の圧裂、面載荷の円柱試験片の圧縮、立方体試験片のせん
断における強度と単位質量当たりの破壊エネルギーとの
関係をあげるとそれぞれ次式となる。

$$\frac{E}{M} = 2 \cdot \rho^{-1} \left(\frac{1-\nu^2}{Y} \right) S_d^2 \quad (13)$$

$$\frac{E}{M} = \frac{1}{2} \cdot \rho^{-1} Y^{-1} S_c^2 \quad (14)$$

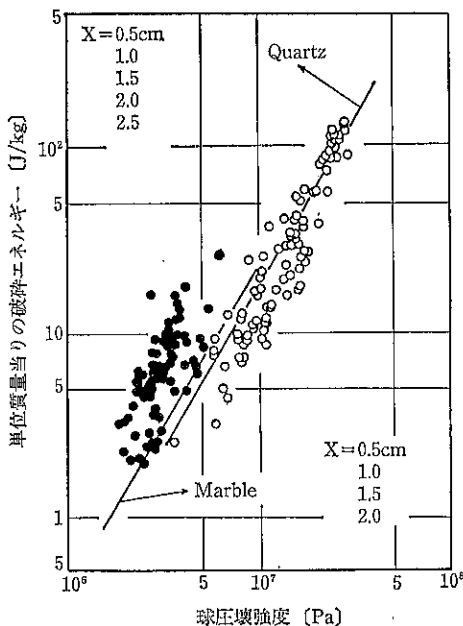


Fig. 6 単位質量当たりの破壊エネルギーと球圧壊強度と
の関係 (X =球の直径)

$$\frac{E}{M} = \rho^{-1} Y^{-1} (1+\nu) S_r^2 \quad (15)$$

ここで、 S_d は圧裂強度、 S_c は圧縮強度、 S_r はせん
断強度である。

Eq. (12)を実験的に確かめた結果を Fig. 6 に石英、大
理石について示した²⁶⁾。実験点は、 X - Y レコーダで記
録した荷重-変位曲線を図積分した値であり、実線は
Eq. (12)に測定した物性値²³⁾を入れた計算値である。図中、
石英は実験値と計算値がほぼ等しく弾性体に近い材料で
あることがわかる。一方、大理石は、実験値が計算値よ
り大きくなり、そ性的性質を含む材料といえる。そ性的
性質を含む材料においても最小二乗法で求めた E/M と
 S との関係のこう配は Eq. (12)に示した 5/3 に比較的
近く²⁷⁾なるため、あらかじめ、そ性変形量の割合を一定の
方法で調べておけば²⁸⁾ 破壊エネルギーとして Eq. (12)を
用いてもさしつかえないと思う。

強度を測定すると Eq. (12)から破壊エネルギーが計算
できるが Fig. 6, Table 2 からわかるように強度
は試験片体積 (粒子径) によって変化する。Eq. (8)
(Table 2) を Eq. (12)に代入すると粒子径 x の粒子の破
壊エネルギー E とその粒子の単位質量当たりの破壊エ

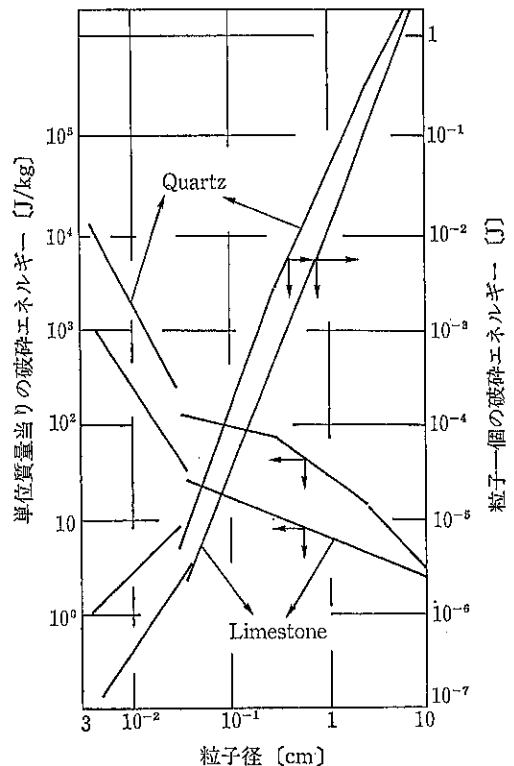


Fig. 7 単位質量当たりの破壊エネルギーと粒子1個の破
壊エネルギーの粒子径による変化

エネルギー E/M がそれぞれ次式から計算できる。

$$E = 0.15(6)^{5/(3m)} \pi^{(5m-5)/(3m)} \left(\frac{1-\nu^2}{Y} \right)^{2/3} (S_0 V_0^{1/m})^{5/3} x^{(3m-5)/m} \quad (16)$$

$$E/M = 0.897(6)^{5/(3m)} \rho^{-1} \pi^{(2m-5)/(3m)} \left(\frac{1-\nu^2}{Y} \right)^{2/3} (S_0 V_0^{1/m})^{5/3} x^{-5/m} \quad (17)$$

Fig. 7 に、一例として Eqs. (16), (17) に物性値²³⁾ と Table 2 の値を代入した計算結果を示した²⁶⁾。Fig. 7 は、微粉体の製造には多大なエネルギーを要することを示している。

5. 粉砕に必要な砕料粒子の衝突速度

微粉砕機には、ジェット粉砕機や衝撃粉砕機に見られるように砕料粒子を加速衝突させて粉砕を行う場合が多い。粒子の衝突粉砕においては、破砕確率や粒子径と衝突速度ならびに粉砕効率について報告がある^{29)~31)}ので、ここでは、最大粉砕効率を仮定して、粒子のもつ運動エネルギーがすべて破砕エネルギーに変換されるとして、粒子径 x の粒子 1 個が破砕に要する衝突速度 U を求めると次式となる。

$$U = \{1.79(6)^{5/(3m)} \rho^{-1} \pi^{(2m-5)/(3m)} \left(\frac{1-\nu^2}{Y} \right)^{2/3} (S_0 V_0^{1/m})^{5/3}\}^{1/2} x^{-5/(2m)} \quad (18)$$

Fig. 7 と同様に Table 2 の測定結果を用いた Eq.(18) の計算結果を長石、石灰石、セッコウについて Fig. 8 に示した。また、目安として Table 3 に粒子径 $100\mu\text{m}$ の粒子の破砕に要する衝突速度を示した³²⁾。粒子径の減少とともに衝突速度は著しく増大し、砕料粒子を加速衝突しての超微粒子の製造には限界があるように思える。ただし、ここで述べた粒子の破壊は、いわゆる摩砕と呼ばれる破壊様式は含んでいない。

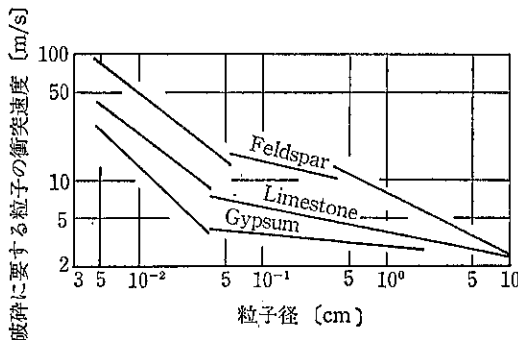


Fig. 8 破砕に要する粒子の衝突速度と粒子径の関係

Table 3 粒子径 $100\mu\text{m}$ の粒子が破砕に要する衝突速度

試料	衝突速度 [m/s]
石英ガラス	114
ホウケイ酸ガラス	225
石英	66
長石	49
石灰石	23
大理石	22
セッコウ	13

6. 粉砕に必要な粉砕媒体の衝突速度

前章で述べたように砕料粒子径が数 $10\mu\text{m}$ 以下になると、砕料粒子を加速衝突させての粉砕では、いわゆる体積粉砕よりも表面粉砕³³⁾割合が多くなるように思える。そこで、ここでは、粉砕媒体を静止している砕料粒子に衝突させ粉砕する場合を考える。ここでも理想的な粉砕を仮定して、質量 M_B の粉砕媒体が U_B の速度で砕料粒子に衝突し、粉砕媒体のもつ運動エネルギーが 100% 粒子の破砕エネルギーに変換されるとして粒子径 x の粒子を破砕するのに必要な媒体の質量と衝突速度の関係を求めると次式となる³⁴⁾。

$$U_B = [0.3(6)^{5/(3m)} \pi^{(5m-5)/(3m)} \left\{ \left(\frac{1-\nu^2}{Y} \right)^{2/3} (S_0 V_0^{1/m})^{5/3} \right\}^{1/2} M_B^{-1/2} x^{(3m-5)/(2m)}]^{1/2} \quad (19)$$

Fig. 9 に石英、石灰石の粒子径 $100\mu\text{m}$ の粒子を破砕するのに必要な粉砕媒体の質量と衝突速度の関係を示した³⁵⁾。例えば、 $100\mu\text{m}$ の石英粒子が粒子自体の運動で破砕するには Table 3 にも示したように 66 m/s の衝突速度が必要であるが、この粒子を質量 1 g の媒体を衝突させて破砕するのに必要な衝突速度は Fig. 9 から $U_B = 0.1\text{ m/s}$ もあれば十分であることがわかる。また、

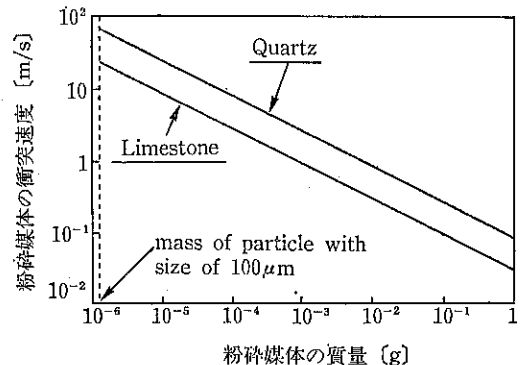


Fig. 9 粒子径 $100\mu\text{m}$ の石英、石灰石粒子を破砕するのに必要な粉砕媒体の質量と衝突速度の関係

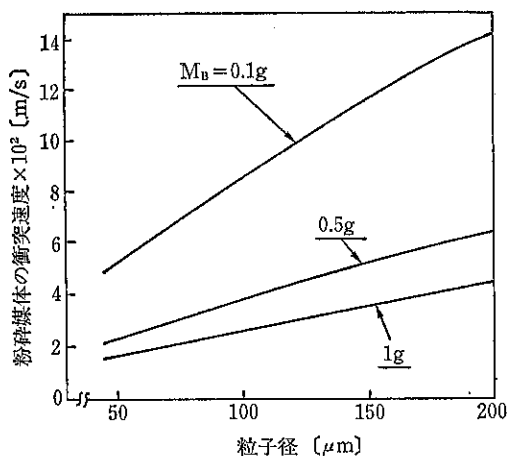


Fig. 10 石灰石粒子を破碎するのに必要な粉碎媒体の衝突速度 (M_b = 粉碎媒体の質量)

Fig. 10 には、粉碎媒体の質量をパラメータとして、粒子径が $200 \sim 45 \mu\text{m}$ の範囲の石灰石粒子を破碎するのに必要な媒体の衝突速度を示した³⁴⁾。質量 0.1 g の粉碎媒体（アルミナボールだと直径約 3.8 mm ，スチールボールで約 2.9 mm ）が粒子径 $50 \mu\text{m}$ の石灰石を破碎するのに必要な衝突速度はわずかに Fig. 10 から 0.5 cm/s 強であることがわかる。

以上の結果は、理想的な粉碎状態での計算結果であり、実際にはもっと速い衝突速度が必要であることは予想できるが、5章で述べたことを考え合わせると粉碎による超微粒子の製造には、碎料粒子を加速衝突させての粉碎様式よりは、粉碎媒体を碎料粒子に衝突させる粉碎方法が合理的であることがわかる。また、碎料の粒子個数は粒子径の減少に対して粒子径の3乗に逆比例して増加するため、碎料粒子と粉碎媒体との単位時間当たりの衝突確率を増加させる必要がある。

7. ボールミル粉碎による実験的検討

同一粉碎機で粉碎を続けていくといずれ限界に達しそれ以上粉碎が進まなくなることは良く知られている⁹⁾。例として Fig. 11 に石灰石の乾式ボールミル粉碎の結果を粉碎時間に対する比表面積の増加で示した。粉碎限界が存在する理由として、

- (1) 3, 4章で述べたように碎料の粒子径が減少するに伴い粒子の強度が増大し、単位質量当たりの粉碎に要するエネルギーが碎料の粒子径の減少とともに増大すること。
- (2) 同一条件の粉碎では、粉碎の進行とともに碎料の粒子数が増加するため1個の粒子が粉碎エネルギーを受

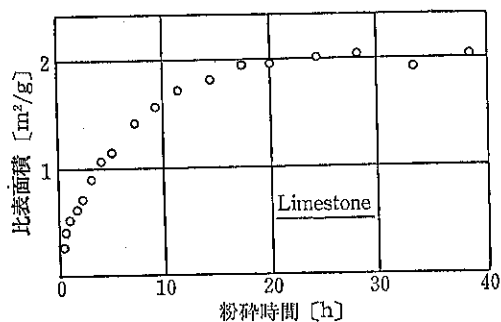


Fig. 11 粉碎時間による比表面積の増加

ける確率が減少すること。これには粒子の質量が減少すると流体の運動によって粒子が有効な粉碎帯から逃げ去ることも含まれている。

- (3) 粒子径の減少とともに粉体層が形成されやすくなり粉碎エネルギーが粉体層のクッションング作用によって粉碎エネルギーとして有効に伝達されにくくなること。
- (4) メカノケミカルな現象へと粉碎エネルギーが転換する割合が増大すること^{35)~36)}。
- (5) 碎成物が微粉となるほど粒子の破壊面間の競、後の交差による点などが著しく増加するため表面エネルギーが増大し、破碎表面エネルギーを超えて再凝集現象が出現³⁷⁾すること。

などが考えられている。これらの因子の出現を抑制すれば粉碎限界をより先に延ばすことができる。しかし、(1), (4), (5)の因子を抑制するのは難しいので超微粒子の製造には、(2), (3)の因子を抑制する工夫が行われることになる。

7.1 空气中粉碎におけるボール径の影響

ミル内に充てんするボールの質量が一定にしてボール径を変えると全ボール個数が変わり単位時間当たりのボールと碎料粒子との衝突回数が変わってくる。Fig. 12 にボール径 $1, 2 \text{ cm}$ をそれぞれ用いた石英の実験結果を示した³⁸⁾。粉碎の進行過程は $3 \mu\text{m}$ 以上の質量比の粉碎時間による減少で示されている。粉碎時間が約30時間までは大きいエネルギーを持った粉碎媒体の使用が良く、それ以後の粉碎時間では、ボール径が小さい方が粉碎性が良くなり限界値も小さくなっている。Fig. 7 からわかるように1個の碎料粒子を破碎するのに必要なエネルギーは粒子径の減少とともに減少するため超微粉碎には、ボール径を小さく、個数を多くし、碎料粒子と粉碎媒体との衝突確率を増加させることが重要となる。

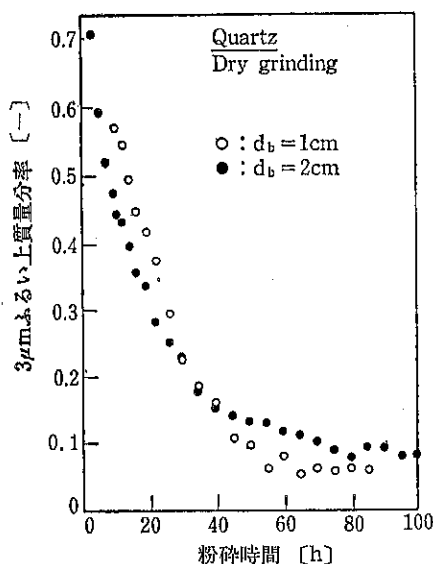


Fig. 12 粉砕性とボール径との関係 (d_b =ボール径, 空中粉砕)

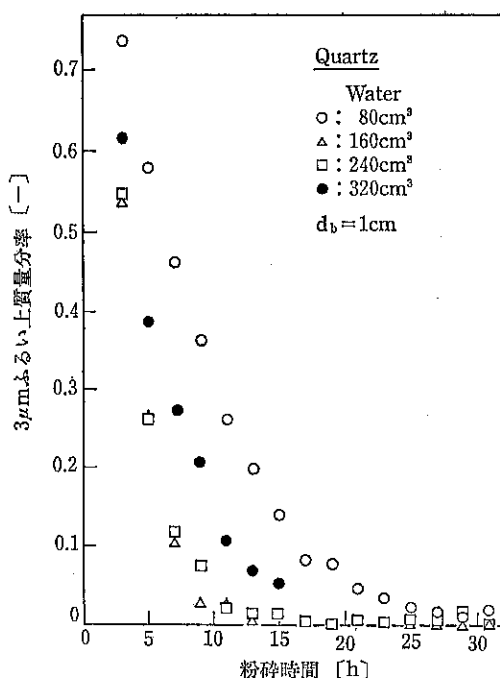


Fig. 13 水中粉砕における粉砕性と添加水量との関係 (d_b =ボール径)

7.2 水中粉砕における水量の影響

粉砕限界の存在理由のひとつである粉体層の形成を防ぐ一方法が湿式粉砕である。Fig. 13 に添加水量を変えた石英の実験結果を示した⁸⁵⁾。粉砕性の評価は Fig. 12

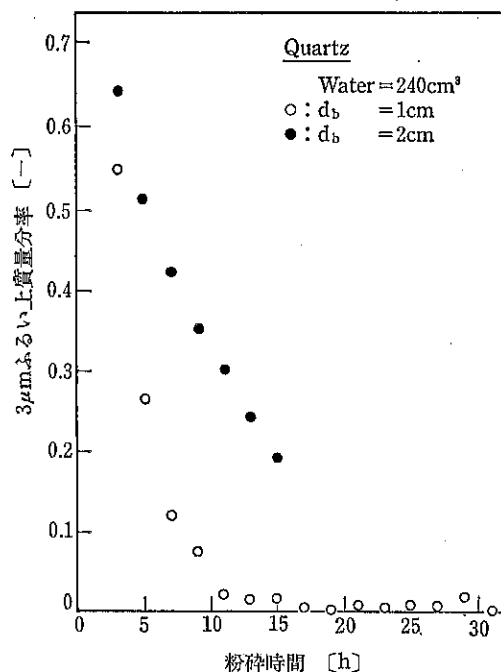


Fig. 14 粉砕性とボール径との関係 (d_b =ボール径, 水中粉砕)

の空气中粉砕と比較すると数倍粉砕性が良くなっている。添加水量は、砕料体積（この実験では 80 cm³ が砕料体積である）の 2～3 倍程度の時が最大の粉砕速度を示している。Fig. 13 では、粒子径 3 μm で粉砕性の評価を行っているが、評価粒子径を小さくすると最適添加水量は増加する傾向⁴⁹⁾にあり、また砕料の種類によっても変化する⁸⁵⁾。

7.3 水中粉砕におけるボール径の影響

Fig. 14 は水中粉砕（添加水量は砕料体積の 3 倍）におけるボール径の影響を調べた結果である。試料は同じく石英である。水中粉砕においては Fig. 12 の空气中粉砕に比べてボール径の影響がはやく現われている。

以上の結果を総合すると超微粉砕では、砕料粒子相互の凝集を防ぎ、単位時間当たりの砕料粒子と粉砕媒体との衝突回数を増加させることが必要であることがわかる。

8. 衝突回数を増加させるためのその他の方法

8.1 混合粉砕

同一体積の粒子で破壊荷重の異なる二種類の砕料を混合（同時）粉砕すると破壊荷重の小さい粒子が優先的に

粉碎される可能性が高い^{(41)~(43)}。Fig. 15 にボールミル粉碎のモデルを示した。図中、黒丸の粒子が相対的に破壊荷重が大きいとし、ちょうど、白丸の粒子は破壊するが黒丸の粒子は破壊しない荷重がボールによって与えられたとすると、破壊しない黒丸の粒子はボールから受けた荷重を次の白丸の粒子に伝え、あたかも粉碎媒体（ボール）の役目をして白丸粒子が粉碎エネルギーを受ける確率を上げる。結果として黒丸粒子は白丸粒子の粉碎を促進することになる。Fig. 18 に、石英と石灰石の破壊荷重と粒子径との関係を示した。石英が Fig. 15 中の黒丸粒子に相当する。Figs. 17, 18 に石英と石灰石の混合

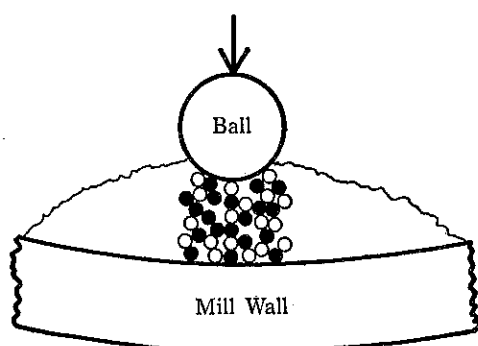


Fig. 15 ボールミル粉碎のモデル

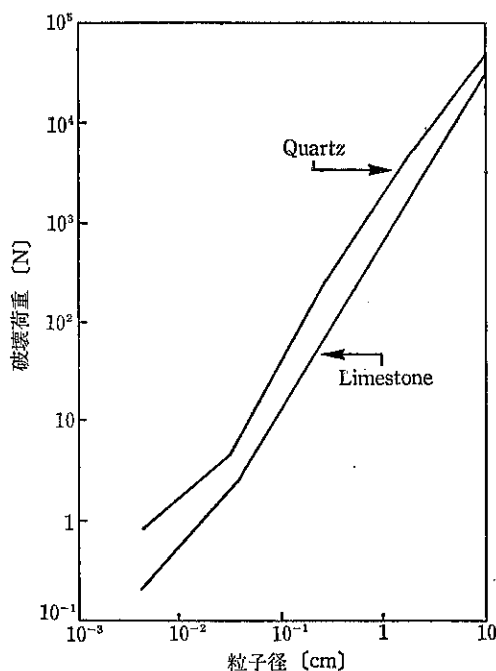


Fig. 16 破壊荷重の粒子径による変化

粉碎結果を 100 mesh (147 μm) 以下の生成速度で示した⁽⁴⁴⁾。

Fig. 17 は両成分を合わせた粉碎性を比較したもので M・G は混合粉碎結果を、G・M は両成分の単独粉碎後混合したと仮定した結果である。両成分全体としての粉碎性には差のないことがわかる。Fig. 18 は各成分の粉碎性を比較したもので L, Q はそれぞれ石灰石、石英の単独粉碎結果を示し、M・G・L, M・G・Q はそれぞれ混合粉碎産物中の石灰石、石英各成分の粉碎性をそれぞれ示している。石英は石灰石の粉碎を促進していることを示している。

Figs. 17, 18 とも次式の 0 次の増加速度式が成立す

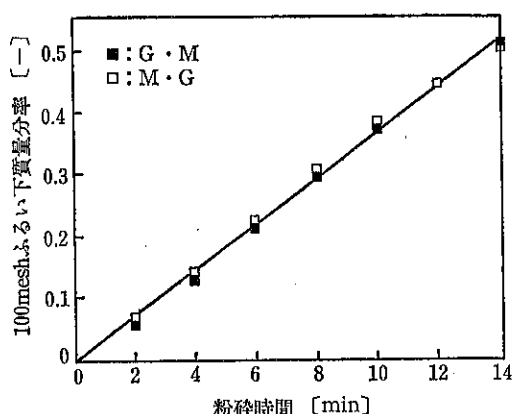


Fig. 17 混合粉碎と単独粉碎の比較 (G・M=単独粉碎, M・G=混合粉碎)

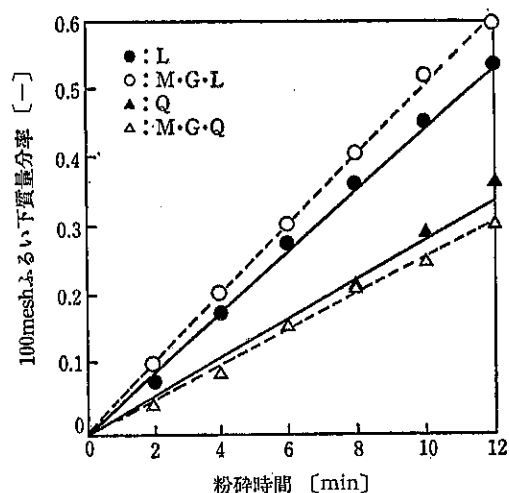


Fig. 18 混合粉碎と単独粉碎の比較 (L, Q=石灰石, 石英の単独粉碎, M・G・L, M・G・Q=混合粉碎の石灰石と石英)

るので、

$$\frac{dQ}{dt} = k_0 \quad (20)$$

ただし、 Q はふるい下質量分率、 t は粉砕時間、 k_0 は粉砕速度数である。

Fig. 19 に石灰石の単独粉砕の速度定数と混合粉砕の速度定数の比の分級粒子径による変化を示した。分級粒子径の減少とともに速度定数の比も小さくなり1に近づいて行くが石英は石灰石の微粉砕を促進している。

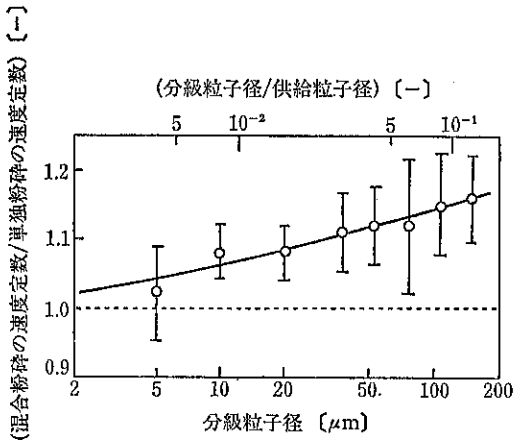


Fig. 19 速度定数の比の分級粒子径による変化

混合粉砕は、付着性、凝集性が強く流動性の悪い微粉体の混合物を得る方法に適しており、特に、混合物中の一成分がより微細粒子を必要とするプロセスに適している⁴⁵⁾。

8.2 サイズの大きく異なる2成分媒体の使用

Fig. 15 のモデルにおいて、黒丸の粒子は粉砕操作中破壊しないと仮定すると、黒丸粒子自身も粉砕媒体として働くこともありボールから受けた粉砕エネルギーを分散して白丸粒子（碎料粒子）に伝えることもあり常に粉砕媒作として働くことになる。全体として碎料粒子が粉砕エネルギーを受ける確率が増加する。これは、混合粉砕における粉砕性の悪い碎料を粉砕媒体（ボール）に置き変えたことと同じである。すなわち、サイズの大きく異なる媒体（ボール）を組合わせ使用することに相当する。**Fig. 20** に石灰石の水中ボールミル粉砕結果を示した³⁴⁾。用いたボールは以下の3種類である。

- (1) 直径 20 mm のアルミナボール 2 kg.
- (2) 直径 1.2 mm のスチールボール 2 kg.
- (3) 20 mm のアルミナボール 1 個に対して 1.2 mm のスチールボール 1,000 個、全体として 2 kg.

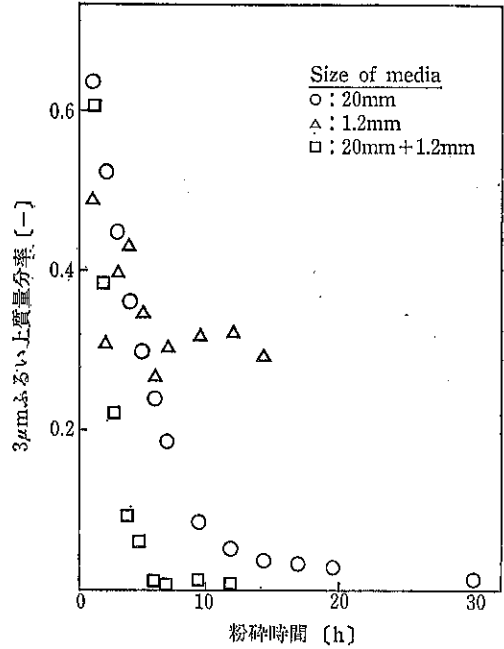


Fig. 20 石灰石の水中粉砕における組合せボール使用の効果

粉砕性の評価は、**Fig. 14** と同様に 3 μm ふるい上質量比の減少速度で示してある。**Fig. 20** は、粉砕初期においては、組合せボール使用の効果は表われていないが、粉砕の進行とともに効果が表われ最大で約3倍の粉砕性の増大が認められている。さらに、全粉砕産物がほぼ 3 μm 以下となるのに要する粉砕時間も約 $\frac{1}{3}$ に短縮できている。

9. 粉砕機構からの検討

粉砕産物の粒子径分布と粉砕機構との間にはふたつの大きな違いがある。すなわち、粉砕エネルギーを受けても全体に破壊は起こらず、粒子表面をけずっていきなり微粉が生ずる様式で、表面粉砕と呼ばれている。これに対して、粒子が大きく破壊していく様式を体積粉砕と呼んでいる。これらを粒子径分布の経時変化として表わすと **Fig. 21** となる³⁹⁾。表面粉砕、いわゆる摩砕により大きい碎料から一度に微粉を得ることができる。**Fig. 22** に石灰石、大理石、セッコウ、滑石の同体摩擦によって得た粉体の粒子径分布を示した⁴⁶⁾。ほぼ 0.5 μm 以下の粒子が得られている。摩砕（表面粉砕）によって生ずる粒子の細かさがうかがえる。摩砕を目的として攪拌ミルを用いて自生粉砕を行った粉砕産物の粒子径分布を **Fig. 23** に示した⁴⁷⁾。粒子径分布は、ブロードな分布を示し、左側の微粉部分では中央部分に比べて傾きが大き

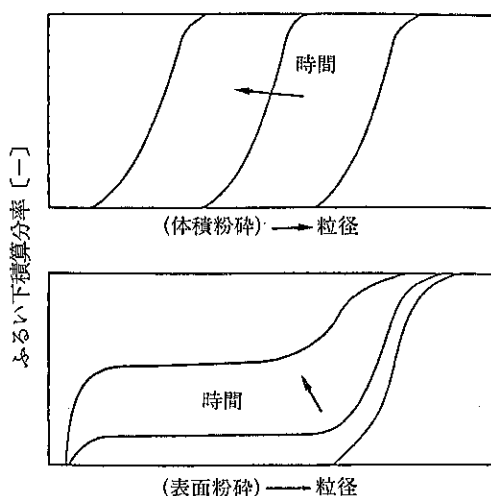


Fig. 21 体積粉砕，表面粉砕における粒子径分布の経時変化のモデル

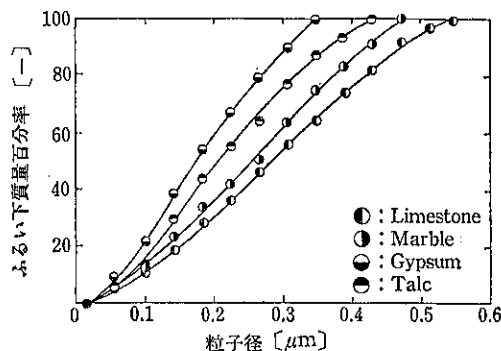


Fig. 22 同体摩擦によって生じた粉体の粒子径分布

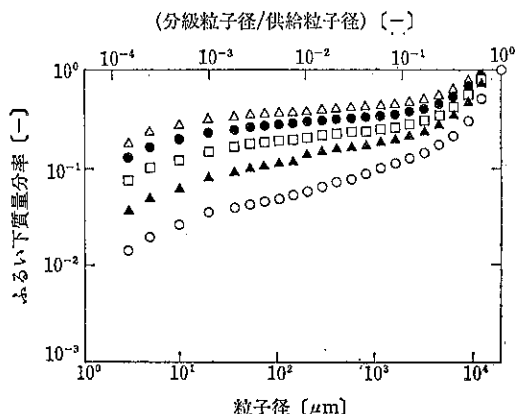


Fig. 23 粉砕産物の粒子径分布 (供給粒子径=13~20 mm)

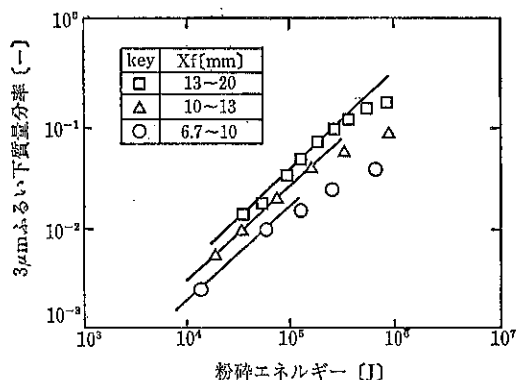


Fig. 24 粉砕エネルギーによる粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下の生成量 (x_f =供給粒子径)

くなっており，大きい粒子(13~20 mm)から直接ミクロンオーダーの小さい粒子が生じている。Fig. 24 には粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下の生成量と粉砕エネルギーの関係を碎料の供給粒子径をパラメーターとして示したものである⁴⁷⁾。供給粒子径が大きくなる程，効率良く微粉が生成することを示している。また，粉砕初期においては，両者の間には直線関係が成立し，直線関係が成立する粉砕エネルギー範囲も供給粒子径の大きい方が広く，粉砕操作上も良いことがわかる。

摩擦による微粒子の製造プロセスでは分級操作を組み入れる必要があるが，微粒子，超微粒子を得る一方法である。

10. 碎料物性からの考察

2, 3章で述べた強度は，いわゆるぜい性破壊について述べたものである。弾性的性質を示す材料においても粒子径が微細になったり，局所的な破壊においては非弾性変形を伴う^{48), 49)}。Sikong ら⁵⁰⁾はぜい性破壊から変形破壊に移る粒子径について詳細な実験検討を行っている。その結果を Table 4 に示した。表から $10\sim 30\mu\text{m}$ を境として変形破壊が生じ始め， $1\sim 5\mu\text{m}$ を境として完全に変形破壊に移ることがわかる。これらの粒子径範囲は，石英などの硬質の材料に比べてセッコウなどの軟質の材料では境界粒子径が大きくなる傾向にある。変形破壊は粉砕に適した破壊様式とはいえず，超微粉砕においては負の要因となる。

一方，材料に加える荷重速度を増大させていくと，材料の変形抵抗が増大し，その破壊応力(強度)が増加することが知られている。これは，材料自身が弾性的性質と延性的性質を兼ね備えているためである。すなわち，荷重速度が遅い場合には固体の延性的性質が表われやすくなる一方，荷重速度が速い場合には弾性的性質が表わ

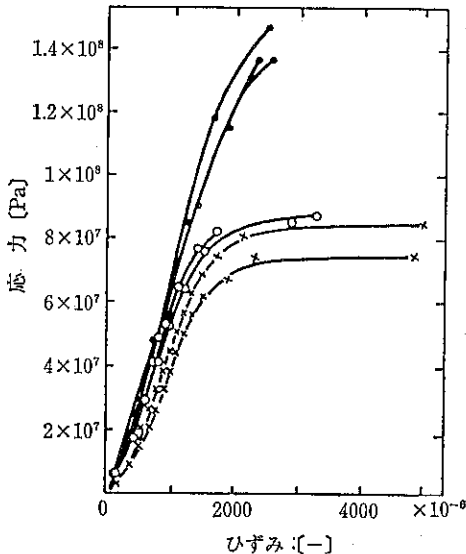
Table 4 ぜい性破壊から変形破壊に変わる境界粒子径

試料	境界粒子径 [μm]	
	(ぜい性破壊) $\rightarrow$ (ぜい性破壊+変形破壊)	(ぜい性破壊+変形破壊) $\rightarrow$ (変形破壊)
石英	10 ~ 20	1 ~ 2
長石	10 ~ 20	2 ~ 3
石灰石	20 ~ 30	2 ~ 3
大理石	20 ~ 30	2 ~ 3
セッコウ	30 ~ 40	4 ~ 5
石炭-1	10 ~ 20	3 ~ 4
石炭-2	20 ~ 30	4 ~ 5

れやすいためと考えられている。このことは Fig. 25 に示した大理石の角柱試験片の圧縮試験における応力-ひずみ曲線からも明らかである⁵¹⁾。以上のことから変形破壊が出現しはじめる粒子径以下の碎料に対する粉碎では荷重速度を速くする方が良い。しかし、Fig. 25 からわかるように破壊応力も増大するため碎料に加える荷重速度の変化に対する粉碎効率を知る必要がある。八嶋ら⁵²⁾は、力学的性質の中で碎料の粉碎性に大きく影響を及ぼしているのが引張強度である⁵³⁾こと、さらに球圧壊強度は引張強度に相当する²⁴⁾ことから、直径 2 cm の球を用いて、球圧壊強度、単位質量当たりの破碎エネルギー、破碎表面エネルギーを荷重速度を変えて測定している。Figs. 26, 27 に球圧壊強度と破碎エネルギーの結果を示した。両図とも荷重速度が約 10^7 N/s までは荷重速

度の増大とともにこれらの二つの測定量は増加している。しかし、荷重速度が $10^7 \sim 10^9 \text{ N/s}$ の範囲となると試料により異なるが、二つの測定量は減少し、その後さらに荷重速度を増大させると再び増加するようになる。

Fig. 28 には、粉碎効率を示す一測定量である破碎表面エネルギーの変化を示した。荷重速度が $10^7 \sim 10^9 \text{ N/s}$ の範囲で破碎表面エネルギーの著しい低下が見られる。この荷重速度での荷重時間は試験片の固有周期に良好に一



●: 高速荷重試験 ○: 常速荷重試験 ×: 低速荷重試験

Fig. 25 大理石角柱試験片の圧縮における応力-ひずみ曲線

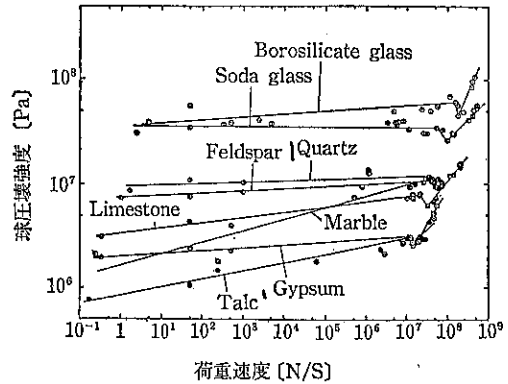


Fig. 26 球圧壊強度の荷重速度による変化

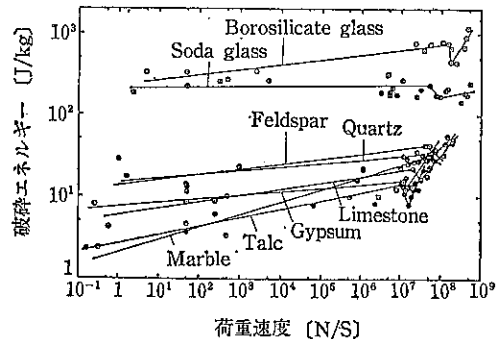


Fig. 27 破碎エネルギーの荷重速度による変化

Table 5 破碎効率の改善率

試料	破碎表面エネルギー [J/m ²]		破碎効率の改善率 [%]
	常速荷重下	衝撃荷重下	
ホウケイ酸ガラス	2.52×10^2	1.55×10^2	63
ソーダガラス	2.32×10^2	6.86×10	239
石英	5.89×10	2.16×10	172
長石	7.88×10	3.01×10	163
石灰石	2.10×10^2	1.09×10	1821
大理石	8.36×10	9.88	749
セッコウ	1.29×10^2	2.98	4229
滑石	6.89×10	1.41×10	389

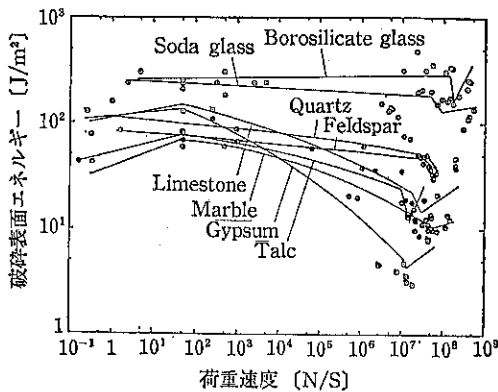


Fig. 28 破碎表面エネルギーの荷重速度による変化

致し⁵²⁾ており、粉碎は、砕料粒子の固有周期近傍の荷重時間で破壊することにより、粉碎効率を著しく改善させることができる。その改善率を、数分間で破壊する常速荷重下での実験結果との比較として Table 5 に示した⁵²⁾。球粒子の固有周期は粒子の大きさにより変化し、また強度も粒子径(体積)によって変化するが、双方を加味しても特異な破壊性を示す荷重速度は粒子径にほとんど影響を受けていない⁵⁴⁾。

奥田^{29), 55), 56)}らは、粉碎効率と砕料粒子の衝突速度の関係をぜい性材料からプラスチックまでについて実験検討を行っている。Fig. 29 に示すように粉碎効率が極大を示す衝突速度が存在している。この衝突速度は同一材料でも、粒子径によって変化している。同様なことはスクリーンミルの粉碎においても認められている⁵⁷⁾。

Figs. 28, 29 から明らかなように、粉碎効率が改善できる荷重速度あるいは砕料粒子の衝突速度は砕料の性質にもよるが比較的狭い範囲である。それ故に、操作条件としてのコントロールはむずかしいが微粒子を効率良く得るために考慮できる要因である。

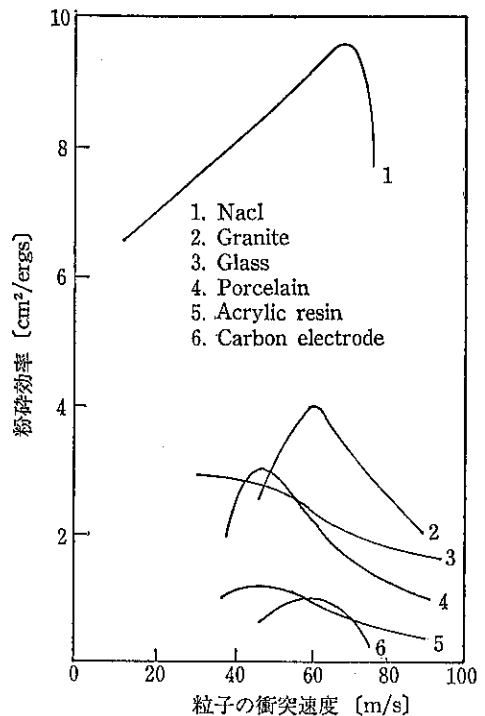


Fig. 29 粉碎効率と粒子の衝突速度の関係

11. おわりに

以上、微粉碎、超微粉碎に対する考え方について機械的、力学的な点の限られた範囲であるがこれまでの報告を含めて著者の考えを述べさせていただいた。粉碎性に関与する要因には、その他に、雰囲気⁵⁸⁻⁶⁰⁾、温度⁶¹⁻⁶³⁾、物理化学的な問題⁵⁴⁻⁶⁷⁾があり、また古くからは粉碎助剤についての研究⁶⁸⁾があるが、ここでは省かせていただいた。砕成物に対するファイン化の必要性は誰もが認めるところであり一助になれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 日本化学会編：化学総説，No. 48，学会出版センター，(1985)
- 2) 林主税，上田良二，田崎明編：超微粒子，三田出版会，(1988)
- 3) 八嶋三郎編：粉碎と粉体物性，培風館，p. 67~72 (1986)
- 4) 田中達夫：化学工学，18 (4)，160 (1954)
- 5) Tamura, K. and T. Tanaka: Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 9 (2)，165 (1970)
- 6) 松居国夫，栗原利男，関口伍男：化学工学，34 (8)，888 (1970)
- 7) 神保元二，浅川貞雄，桜井伍郎：材料，20 (213)，767 (1971)
- 8) Rose, H. E. and R. M.E. Sullivan: Vibration Mills and Vibration Milling, Constable, London (1961)
- 9) 西竹茂樹，松田一喜：材料，16 (164)，331 (1967)
- 10) 神田良照，星康宏，平田幸一，武内英敏：材料，29 (324)，873 (1980)
- 11) 神保元二，柴田智彦：粉体工学会誌，22 (6)，362 (1985)
- 12) Brown, J. H., S. R. Mitchell and A. M. Weissman: Trans. AIME, 217, 203 (1960)
- 13) 近藤良夫：浮選，25, 72 (1965)
- 14) 中沢一，小林英男：固体の強度，共立出版，p. 40, (1976)
- 15) 大井喜久夫，中村輝太郎訳：ガラスの物理，共立出版，p. 147, (1977)
- 16) 金丸誠：材料強度論——亀裂と破断，共立出版，p. 16, (1977)
- 17) Griffith, A. A.: First Int. Cong. Appl. Mech., 55 (1924)
- 18) Epstein, B.: J. Appl. Phys., 19, 140 (1948)
- 19) Weibull, W.: Ing. Vetenskaps Akad. Handl, No. 151 (1939)
- 20) 八嶋三郎，斎藤文良：粉体工学会誌，16 (12)，714 (1979)
- 21) Schönert, K. and H. Rumpf: Symposium Zerkleinern, Verlag Chemie Dusseldorf, p. 108, (1962)
- 22) Bergstrom, B. H., D. D. Crabtree and C. L. Sollenberger: Soc. Mining Eng., 436 (1963)
- 23) 八嶋三郎，諸橋昭一，栗野修，神田良照：化学工学，34 (2)，210 (1970)
- 24) 平松良雄，岡行俊，大山英郎：日本鉱業会誌，81 (932)，1024 (1965)
- 25) 神田良照，八嶋三郎，下飯坂潤三：ibid, 86 (992)，847 (1970)
- 26) 神田良照，佐野茂，斎藤文良，八嶋三郎：化学工学論文集，10 (1)，108 (1984)
- 27) 前出3) p. 60.
- 28) 八嶋三郎，斎藤文良，佐川孝俊，沼田敏昭，佐野茂，桑原好孝：日本鉱業会誌，91 (1050)，535 (1975)
- 29) Okuda, S. and W. S. Choi: J. Chem. Eng. Japan, 12 (5)，383 (1979); 14 (2)，142 (1981)
- 30) 空閑良寿，古閑二郎，山口賢治，井上一郎：化学工学論文集，11 (1)，13 (1985)
- 31) Gregor, W. and K. Schonert: Powder Technol, 34, 81 (1983)
- 32) Yashima, S., Y. Kanda and S. Sano: Powder Technol. 51 (3)，277 (1987)
- 33) 森芳郎，神保元二：化学工学，22 (6)，363 (1958)
- 34) 神田良照，安部保志，小山田忠昭：粉体工学会誌，26 (6)，406 (1989)
- 35) Kanda, Y., Y. Abe, T. Hosoya, T. Honma and S. Yashima: Powder Technol. 58 (2)，137 (1989)
- 36) Barton, T. G.: Trans. Inst. Chem. Eng., 44, T37 (1966)
- 37) 久保輝一郎，宮崎高嶺：工業化学雑誌，71 (9)，1301 (1968)
- 38) 仙名保：粉体工学会誌，22 (5)，288 (1985)
- 39) 神田良照，木村寿浩，松田康雄，本間寅二郎，八嶋三郎：日本鉱業会誌，102 (1183)，581 (1986)
- 40) 神田良照，安部保志，佐々木總哉，矢戸淳：粉体工学会平成2年度秋期大会講演要旨集，p. 54, (1990)
- 41) 田中達夫，川合清一：化学工学，26 (7)，792 (1962)
- 42) 木村邦夫，立山博，陳内和彦，恒松絹江：日本鉱業会誌，96 (1108)，397 (1980)
- 43) 立山博，陳内和彦，木村邦夫，恒松絹江：粉体工学会誌，18 (7)，498 (1981)
- 44) Kanda, Y.: 2nd. Japan-Soviet Symposium on Mechanochemistry, Tokyo, p. 99. (1988)
- 45) Kanda, Y., H. Murata and T. Honma: Powder Technol., 58 (3)，175 (1989)
- 46) 諸橋昭一，加藤忍，沢島恭，八嶋三郎：粉体工学研究会誌，10 (6)，316 (1973)
- 47) 神田良照，長谷川政裕，松野利哉，浜田洋，海若晋輔：素材物性学雑誌，4 (1)，5 (1991)
- 48) Rumpf, H.: Powder Technol., 7, 145 (1973)

- 49) 仙名保, K. Schönert: 第20回粉体に関する討論会
要旨集, p. 66, (1982)
- 50) Sikong, L., 橋本等, 八嶋三郎: 東北大学選鉱製錬
研究所彙報, 45 (1), 23 (1989)
- 51) 堀部富男, 小林良二: 材料, 14, 498 (1965)
- 52) Yashima, S., F. Saito and H. Hashimoto: J.
Chem. Eng. Japan, 20 (3), 257 (1987)
- 53) 八嶋三郎, 神田良照, 坂本宏, 栗野修, 諸橋昭一:
化学工学, 34 (11), 1199 (1970)
- 54) Hashimoto, H., F. Saito and S. Yashima: J.
Chem. Eng. Japan, 22 (4), 427 (1989)
- 55) 奥田聡, 森田洋二: 粉体工学研究会誌, 4 (3), 801
(1967)
- 56) Okuda, S. and W. S. Choi: J. Chem. Eng.
Japan, 13 (3), 219 (1980)
- 57) 空閑良寿, 古閑二郎, 山口賢治, 井上一郎: 化学工
学論文集, 11 (1), 13 (1985)
- 58) 上原保彦, 浅井信義, 神保元二: 化学工学論文集,
6 (1), 101 (1980)
- 59) 菅沼彰, 藤井泰久, 濱田俊孝: 粉碎, No. 34, 4
(1990)
- 60) 横山豊和, 神保元二: 粉碎, No. 35, 72 (1991)
- 61) 中西英治, 豊立勝二: 粉碎, No. 18, 94 (1974)
- 62) 神保元二, 山崎量平, 斎藤幸夫, 伊藤勝樹, 小坂正
昭: 粉体工学誌, 15 (7), 395 (1978)
- 63) 松永烈, 厨川道雄, 木下直人: 日本鉱業会誌, 97
(1120), 431 (1981)
- 64) 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年度秋期大会講演要旨集,
p. 81 (1990)
- 65) 伊ヶ崎文和, 内田邦夫, 河村光隆: 化学工学, 55
(1), 61 (1991)
- 66) Suzuki, K. and Y. Kuwahara: J. Chem. Eng.
Japan, 19 (3), 191 (1986)
- 67) Kanda, Y., Y. Abe, M. Yamaguchi and C. Endo:
Powder Technol., 56 (1), 57 (1988)
- 68) 岩淵俊次: 粉体工学研究会誌, 7 (5), 365 (1970),
8 (1), 27 (1971), 8 (2), 101 (1971), 8 (5), 343
(1971), 9 (1), 37 (1972)



鉄鉱石焼結プロセスにおける砕成物粒度 制御の現状と関連する最近の研究

葛 西 榮 輝* 齋 藤 文 良*
Eiki Kasai Fumio Saito

1. はじめに

日本における粗鋼生産は、ここ数年の内需主導の景気拡大により、1990年には1億1000万tを越え、世界の粗鋼生産の14.3%を占めている。高炉による鉄生産量も増加し、約8000万tとなっている¹⁾。高炉はその巨大さのため、極めて効率的で、集約的な大量生産を可能とする利点があるものの、操業のフレキシビリティが小さく、原料に対する制約が多いなどの宿命を持っている。大型高炉と呼ばれるものでは原料層頂から炉底までの高さが36mに及び、原料が固相状態を保っている炉胸部の高さだけでも18mに達する。炉胸部では、還元などの反応や熱交換などに対し炉内を下から上へ流通しているガスが重要な役割をしており、原料層の適正かつ均一な通気性確保が必須となる。高炉に装入される主要原料は、還元剤や熱源となるコークスと鉄源である塊鉄石であるが、これらの原料には上記の通気性を得るための適宜な粒度分布と、上部からの荷重に耐え、さらにそれぞれソリューションロス、ガス還元などの反応に関与しながらも崩壊しないような強度が要求される。日本で使用されている鉄鉱石は主に豪州、南米産であり、塊状のものもあるが、熱割れを起こすなどそのまま高炉装入が可能なものは少なく、また、鉱山の開発状況から見て将来の鉄鉱石の微粉化は避けられないと予測されている。また、破砕過程で生成した粉鉄や選鉱過程を経た鉄石も多く、高炉の原料として使用するためには、なんらかの塊成化処理が必要とされる。

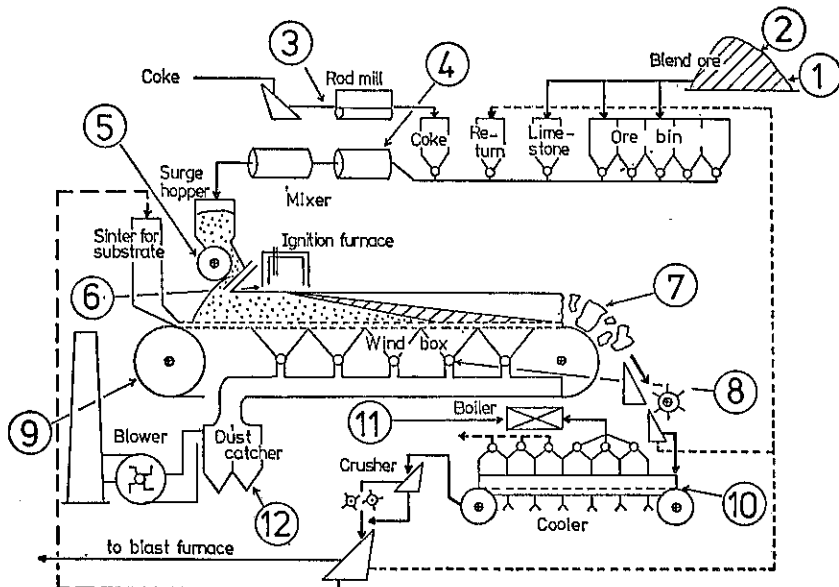
高炉に使用される塊成鉄としては焼結鉄とペレットが代表的であるが、炉内性状やコスト面の理由から、現在はその90%以上を焼結鉄が占めている。鉄鉱石の焼結は、後述するように石灰石をフラックス、粉コークスを熱源として使用し、焼結層内で部分的に発生した融液をバインダーにして未溶融の粗粒鉄石を塊成化していくプロセスで行われる。こうして得られた焼結ケーキは破砕、篩分され、適正な粒度を持つ粒子のみが成品焼結鉄として高炉へ装入される。成品粒度の下限は約5mmであり、これより小さい細粒焼結鉄の発生割合は全焼成量に対して約20%以上というのが現状である。したがって、日本においては、現在年間約1億4000万tのペースで焼結ケーキを生産しているが、その内の約3000万tはそのままでは高炉原料として使用不可能な細粒となっていることになる。このような細粒発生を抑制することは直接省エネルギーに結びつくだけでなく、焼結機の規模を変更せずに生産能力向上を可能にすることから、従来より多くの研究努力がなされて来た。しかし、近年の製鉄所の集約化および鉄鋼需要の伸びから、更なる生産性の向上が要求されるようになっている。

本稿では、鉄鉱石焼結プロセスにおける破砕焼結鉄の粒度分布制御の概念を述べ、さらに、細粒発生抑制のための研究および技術開発の現状について紹介する。

2. 鉄鉱石焼結プロセスの概要

鉄鉱石の焼結は、19世紀から行なわれていたが、粉鉄石やダスト処理のための補助的なプロセスであった。しかし1950年代後半に、石灰石をフラックスとした自溶性焼結鉄が塊鉄石に比較して被還元性など高炉々内性状が優れていることが認識され、次第に塊鉄石から置き換えられ、現在に至っている。この間、生産量も飛躍的に増

東北大学 素材工学研究所
(〒980 仙台市青葉区片平)
Tel. (022) 227-6200



1. Optimum design of mixing ratio of raw materials
2. Ore blending technology
3. Coke grinding technology
4. Mixing and granulation technology
5. Technology for controlling charge segregation
6. Ignition technology for saving energy
7. Control of property of product sinter
8. Development of sensors for measuring process variables
9. Automatic control of pallet speed
10. Technology for cooling and crushing
11. Technology for waste heat recovery
12. Anti-pollution control

Fig. 1 Outline of (DL) sinter plant and currently required technologies for sintering process of iron ores.

大し、焼結機も当初のパッチ式から、連続式のドワイトロイド (DL) 型 (**Fig. 1**) へと移行した。鉄鉱石は数種類がブレンドされ、焼結ケーキの破碎・整粒過程で生成した細粒焼結鉱 (返鉱) や製鉄所内で発生したガスト類、石灰石、コークスと混合され、水を加えながら 1~8 mm 程度に造粒 (造粒された原料粒子は擬似粒子と呼ばれる) される。原料の混合・造粒操作は通常ドラム型のミキサーで行なわれている。造粒後の原料は、層高 0.5 m 程度に充填された後、層下方より負圧約 18 kPa (1800mm H₂O) で空気吸引し、コークス炉ガスの燃焼により層上面を熱して原料中に混合したコークス粒子に着火する。均一な焼結を行なうためには、焼結層内コークスの均一燃焼が不可欠なため、層の通気性には十分な注意を払う必要がある。現状では、造粒された原料の粒度分布や、水分量、またフラックス成分の偏析度など

を適正に管理することによって制御されている。原料が装入される反応容器はパレットと呼ばれ、その下部には通気のためのグレートが取り付けられている。パレットは排鉱部側へ向け水平に移動しており、その間、コークス燃焼帯が上層から下層へ 20~30mm/min 程度の速度で下降する。この時、層の最高温度は 1250~1300°C に達する。その後、焼結完了層は上部からの空気との熱交換によって冷却されるが、1100°C 以上のいわゆる高温帯にある時間は高々 2~3 min である。高温帯では、一部の鉱石粒子のフラックスとの反応による融液生成、生成した融液のキャピラリー結合力、また、コークス燃焼や原料の仮焼による低密度化、上層部の荷重、ガス流れによる摩擦力など種々の要因²⁾により、**Fig. 2** に示すような層構造変化が起こる。この時に形成される層構造が、そのまま焼結ケーキ中の空隙構造となり、破碎後の

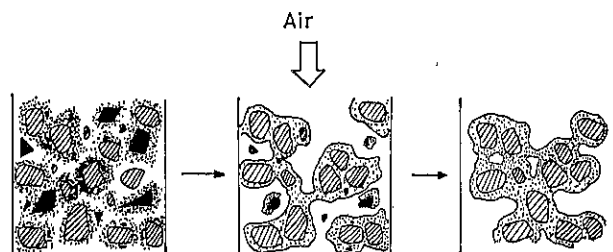


Fig. 2 Schematic image of structural change of sintering bed.

粒度分布を決定する主要因となる。ケーキ中の空隙率は約50%であり、急激な冷却による亀裂発生もあるため、焼結ケーキはいわば大きな欠陥の集合体であると言える。ケーキは、上層部が室温、下層の1/3程度がまだ赤熱状態という状況で排鉱され、数段階の破碎と整粒過程を経て高炉に装入される。この間に発生した約5mm以下の細粒は返鉱として再度焼結原料として使用される。

高炉原料を生産するという宿命から、焼結機のサイズは高炉と同様巨大である。大型のものでは、幅5m、長さ100m以上であり、1日2万t以上の焼結鉱を生産する。したがって、焼結機自体の作業自由度は少なく、着火の時間・強度、バレット下部の排出ガスダンパー開閉による吸引負圧の制御があるに過ぎない。このため、原料の配合、混合・造粒過程、すなわち原料事前処理や、ケーキ焼成後の破碎・整粒過程などが返鉱の発生量の抑制に対して重要な技術的要素となる。

3. 焼結ケーキ破碎後の粒度分布制御に関する技術的要素

全焼成ケーキ重量に対する成品焼結鉱（約5mm以上の粒度を持つ）の割合を『歩留り』と呼んでおり、その値は上述したように、現在日本において80%程度である。以下、歩留りを上昇させるための技術的要素を取り上げ、それぞれの問題点の整理を試みる。

3.1 均一焼成

ここで言う『均一』とは、鉱物組織などに対応するミクロ的視野からのものではなく、未塊成化部分が少ないという程度のマクロ的な意味で述べている。

焼結層内に温度上昇が不十分な場所が存在すると融液が発生せず、塊成化が進行しない。また、温度が上昇しすぎても過剰な融液発生により、巨大空隙の生成やこれに伴う通気異常が発生し、下部での焼結に悪影響を及ぼす。フラックス成分の過度な偏析も同様な効果をもたらす。未塊成化部分では、ある程度の熱履歴を受けて分解、仮焼等の反応は終了しているものの、顕著な液相発

生がないため原料あるいは擬似粒子と同程度の粒度分布を保持しており、必然的に多量の細粒発生源となる。したがって、未塊成化部分の低減が以下に示す項目に先立つ歩留り向上に関する課題となり得る。

焼結層は基本的には固定層であるため、上層で発生した燃焼熱は、流通ガスとの熱交換により下層へ蓄積していく。したがって、どうしても上層で熱不足、下層で熱過剰という状態に陥りやすい特徴がある。これに対して現状では、コークス粒子の層垂直方向への積極的な偏析装入により対処されている。このような偏析技術は粒度や見掛け密度の相違に基づいており、他の原料粒子（鉱石とフラックス）にも粒度偏析効果を及ぼすことに留意する必要がある。さらに、上層には、下層へ顕熱とコークス燃焼のための酸素を分配する重要な役割もあるので、上層の塊成化促進が下層へ与える影響についても注意を払わなくてはならない。

もちろん、焼結機の機長および機幅方向の均一（あるいは適正な偏析）装入や均一着火も均一焼成のための重要な技術である。

3.2 焼結ケーキの強度

通常、焼結技術者がケーキ強度と呼ぶ時、同一破碎操作後の基準粒度以上の重量割合（実操業での成品歩留りとほとんど同意）のことであることが多い。つまり、ケーキ強度向上は、厳密な物理的な意味での高強度ケーキの製造としてではなく、ある破碎操作を受けたときに細粒発生率の低いケーキの製造を指している。したがって、圧壊強度、破壊靱性など物理的特性値との単純な比較は難しい。

焼結層内で融液が生成することにより、層の局所では強度が上昇する。これは、液相焼結による粒子の結合と空隙率の減少による緻密化が主な理由と考えられる。しかし、焼結層全体の空隙率は焼成前後でそれほど極端に変化しないため、ある部分が緻密化することは同時にその周辺の空隙率が増大することを意味する。つまり、小さな空隙の合体によって、より大きな空隙が生成するこ

とになるが、未塊成化部を除外すれば、このような箇所がケーキ中の最大欠陥になると考えられる。したがって、与えられる破碎エネルギーが極端に大きくない場合は、この欠陥を経由する破壊確率が高いことになる。この意味において空隙は“必要悪”ではなく、積極的に破碎制御手段として利用すべきものであり、大空隙の配置を制御することによる低粉発生率ケーキ製造の可能性を追求すべきと考えられる。

3.3 焼結ケーキの破碎

上記項目に関連して、既にケーキで造り込まれた欠陥（大空隙）の間をうまく破壊していくのが理想である。この時、破碎過程でケーキに与えられる破碎エネルギーの制御は重要で、適正な破碎モードを選択する必要がある。

理想的な欠陥配置が実現されていない場合においても、過度の破碎エネルギーを与えることは粉発生を助長することになるので、ケーキの破壊荷重を考慮した破碎モードの選択は重要である。将来的には、適正粒度以上の粒子の優先的破碎を可能とする、整粒機能を持った破碎プロセスの開発が望ましいと考えられる。

3.4 成品焼結鉱の粒度分布

碎成物の粒度分布はケーキの破碎特性および採用する破碎モードによって決定される。これとは独立に、成品粒度には高炉操業管理技術に基づく上限・下限値がある。言うまでもなく、この限界値の変更によって、同一モードによる同一ケーキの破碎においても歩留りは可変である。特に、下限値の低下は大きな効果があり、高炉における装入物分布制御の向上により、3～5 mm程度の細粒の高炉利用法が検討されている³⁾⁴⁾。

3.5 成品焼結鉱の強度

理想的には、高炉に使用可能な下限値を目標として制御すべきであるが、現状では、破碎、篩分、輸送の各工程を経て、なお成品粒度範囲に残留し得る焼結鉱が結果として持っている値である。焼結鉱のような多孔質体の強度は、特に空隙構造との関係が大きいと考えられるが、現在の焼結鉱が持つ強度を高炉が必要とするか否かを検討する余地が残されている。高炉炉内において焼結鉱が持つべき必要最低限の強度を把握することは、上記の全項目の検討に対して明確な目標を与えることになる。

以上のように焼結鉱の歩留り向上策は、通常の材料の強度向上のための技術的要素と異なった複雑さを有している。上記3.2と3.5の項目からも分かるように、焼結ケ

ーキの理想は目的の粒度（5～70mm程度）に破碎されやすい欠陥を有していることであるが、しかし、一旦破碎され目的の粒度になった後は、搬送工程や高炉内で崩壊しない程度の強度を持つ必要がある。したがって、焼結ケーキ碎成物の粒度分布制御は、一見、碎石の製造過程などと同様に破碎システムの選択がキーのように思われるものの、実はケーキ焼成段階の欠陥（大空隙）構造の造り込み技術の開発がまずは越えるべきハードルと言える。上記項目は、(1)成品焼結鉱の適正強度、粒度範囲の把握など高炉操業技術やそれに必要な解析手法の向上に関するもの、(2)焼結層内の現象や反応に関連するもの、(3)焼結ケーキの破碎・整粒技術に関するものに分類でき、それぞれの立場からの検討が必要となる。

4. 焼結ケーキの碎成物粒度制御に関する最近の研究

4.1 強度および碎成物粒度分布の測定

焼結ケーキは極めて複雑な空隙構造を持ち、熱応力による亀裂も多く含むため、そのマクロ的な強度に関するデータは皆無に等しかった。しかし、最近、八幡ら⁵⁾は焼結ケーキを直径5、6 cmの球形に整形した試料について、常速荷重破碎試験および衝撃荷重破碎試験を行ない、それぞれの条件下での球圧壊強度および碎成物粒度分布を測定した結果を報告している。これによると、球

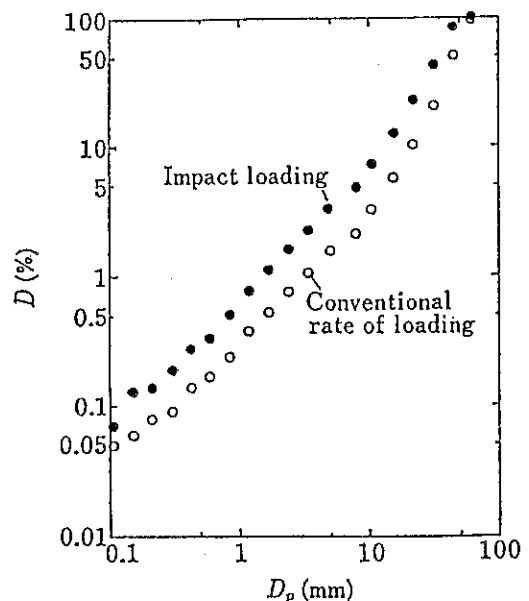


Fig. 3 Particle size distribution of fractured products under conventional rate of loading and impact loading⁵⁾.

圧壊強度は衝撃荷重下での値が常速荷重下の約3倍となり、衝撃破砕により得られた砕成物には細粒割合の増加が認められている (Fig. 3)。また、この理由として、衝撃荷重下では試験片に与えられた仕事効率が弾性ひずみエネルギーとして蓄えられ、それが瞬時に破壊クラックの伝播を促進するため、試験片は細粒化し、表面積が増大することを挙げている。もちろん、これらの整形試料には必然的に焼結ケーキの中でも高強度の部分が選ばれている可能性が大きく、試料の代表性が問題となるが、破砕条件が砕成物粒度分布に与える影響を具体的に提示し、理想的な破砕システムの選択や開発のための指針を与えている。また、通常は歩留りで代表されているケーキ砕成物の粒度分布を詳細に測定し、これが返鉱の使用比率、焼結層高、原料化学組成などのようなプロセスパラメータに強く影響されるかを統計的に解析した研究も報告されている⁹⁾。

4.2 空隙構造の定量化

焼結ケーキ中の空隙の3次元構造を観察し、その特徴を定量化しようとする研究も始まっている。しかし、単なる切断面の情報のみでは、複雑な3次元構造を把握することが困難であるため、種々の工夫を必要とする。稲角ら⁷⁾は、強力なX線発生装置を備えたCTスキャナーによる非破壊構造観察と画像解析を併用して、空隙構造と歩留り、強度などの関係を検討している。また、著者ら⁸⁾は、焼結ケーキをスライスして得られた一連の断面について画像解析を行い、強度は空隙率よりもむしろ比表面積と強い相関があることを確認した (Fig. 4)。多孔質体において比表面積は構造の複雑さを代表するパラ

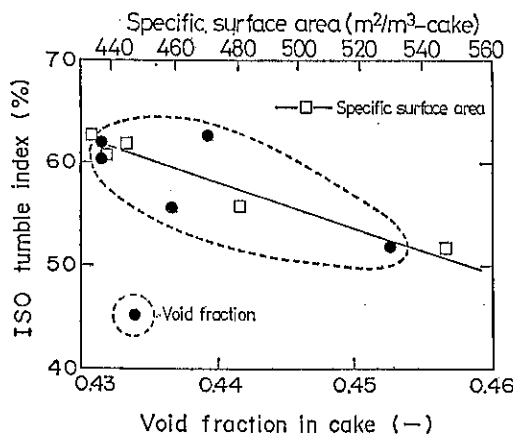


Fig. 4 Comparison of relations between void fraction and tumble strength and between specific surface area and tumble strength for an iron ore sinter cake.

メータであり、これが大きいほど破壊の起点となる欠陥が増加することを示唆している。

4.3 破砕速度論的検討

焼結ケーキを破砕速度論的な見地から検討した研究もいくつか見受けられる。

Loveday²⁾は粒子の破砕を次のような1次破砕速度式で表した。

$$dM(x)/dt = -K(x)M(x) \quad \dots\dots\dots(1)$$

本式は単純ながら、広範囲な各種破砕操作においてその適用性が確認されている。Watersら¹⁰⁾は(1)式を利用して、Calsil brick、コークス、焼結鉱など多孔質体のタンブラーおよびシャッターによる破砕試験から得られた細粒発生速度を解析している。今、着目する粒径のしきい値を細粒と粗粒の境界 (この場合は50mm) 1点と定め、(1)式を積分すると、

$$\ln(M/M_0) = -K_T t \quad \dots\dots\dots(2)$$

となる。タンブラーによる破砕の場合、 t は回転数 n_T と回転速度 R_T を用いて、 $t = n_T/R_T$ と表すことができるので、(2)式はさらに(3)式となる。

$$\ln(M/M_0) = -(K_T/R_T)n_T = -K_T'n_T \quad \dots\dots\dots(3)$$

また、シャッターによる破砕の場合、不連続操作であることを考慮して、

$$Mn_S = M_0(1 - K_S)n_S \quad \dots\dots\dots(4)$$

を導出できるが、(3)と(4)式は実質的に同じものである。

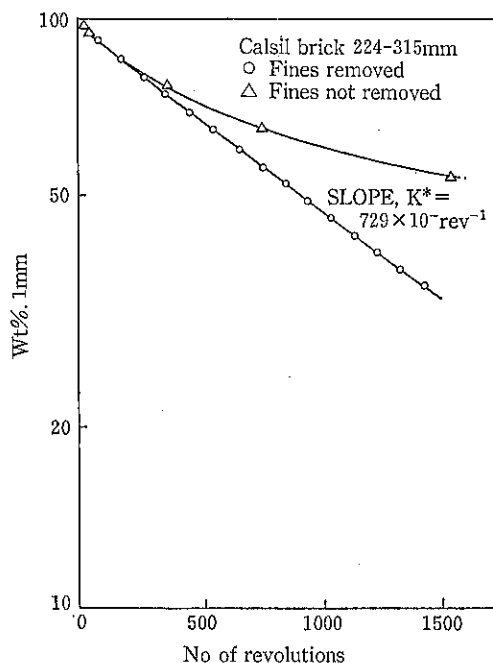


Fig. 5 Degradation of calsil brick particles in a tumble drum¹⁰⁾.

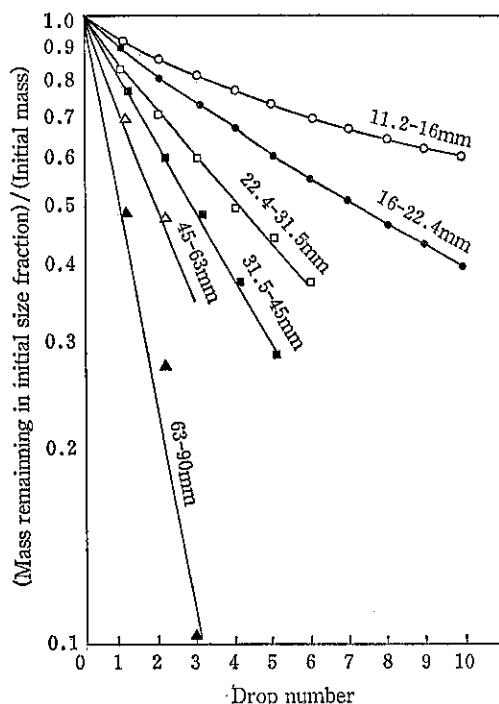


Fig. 6 Drop shatter tests on iron ore sinter¹⁰⁾.

Fig. 5 は Calsil brick のタンブラーによる破碎の例で、(3式)の妥当性を示している。Fig. 8 はシャッターによる焼結鉱の破碎の例である。Fig. 6 の中で 22.4 mm 以下の粒度で曲線が認められるが、彼らは破壊しない粒子 (Unbreakable material) の存在を仮定することで(4式)を变形し、この曲線を説明している。さらに、Austin らの非 1 次破壊速度の解析¹¹⁾を参考に、体積破壊と表面破壊が同時に進行する破碎初期の現象を解析した結果も報告している。また、栗山ら¹²⁾は焼結ケーキの破碎において、細粒は粒子表面の凹凸の脱落により発生するとしてモデルを提出している。単位体積の焼結ケーキ (初期粒径 D_0) を破碎し、平均粒径 D 、平均表面積 S の成品粒子 (+5 mm) が N 個と、重量 W の細粒が発生した時、成品粒子の表面に存在する凹凸数を X とすると、

$$dW = K_1 N (-dX) = K_1' N (-dS) \quad \dots\dots(5)$$

が得られる。この式は、 S の減少が投入エネルギーに比例し、単位時間当たりの投入エネルギーを一定とした場合、Loveday の(1式)と同じ意味を持つ。これを展開、積分し、 $D=D_0$ にて $W=0$ を代入すると、

$$-\rho_s \ln(1 - W/\rho_s) = K_1'' (1/D - 1/D_0) \quad \dots\dots(6)$$

となる。彼らはこれを利用して、細粒発生率に対するケ

ーキサイズの影響を説明している。しかし、(5式)の展開に際して、 $S=k\pi D^2$ 、つまり成品粒子の平均表面積が破碎の進行の度合いにかかわらず平均粒径の 2 乗に比例すると仮定しているが、この仮定は破碎粒子の形状が一般的にフラクタル性を持つと考えられていることと相違しており、なお検討の余地がある。このような見地から、焼結鉱中の空隙表面形状のフラクタル性についても検討が行われている¹³⁾。

4.4 空隙構造の均一化と制御

空隙構造や破碎特性への理解が進む一方、破碎後に細粒が発生しないような焼結ケーキの焼成法についても多くの研究が行われている。これらは、現在のところ主に上記 3.1 で述べた均一焼成に主眼が置かれているが、積極的に空隙構造を制御しようという試みも始まってきた。

前述したように均一な焼成のためには、通気性とこれに深く関連する層内温度の均一化が不可欠である。前者に対しては、製鉄所内で発生するダストやペレットフィードなど微粉の事前造粒¹⁴⁾、ミキサー内有効滞留時間の延長、生石灰などの造粒バインダー使用など、原料が微粉状態のままで焼結層内へ装入されないような手段が従来とられてきた。また、後者に対しては層垂直方向へのコークス偏析制御が主体となる。原料装入時に粒子を分散し、コークスなど密度の小さい粒子を上層へ、重い粒子を下層へ偏析させるのが基本であるが、造粒されている擬似粒子を崩壊させないように留意する必要がある。

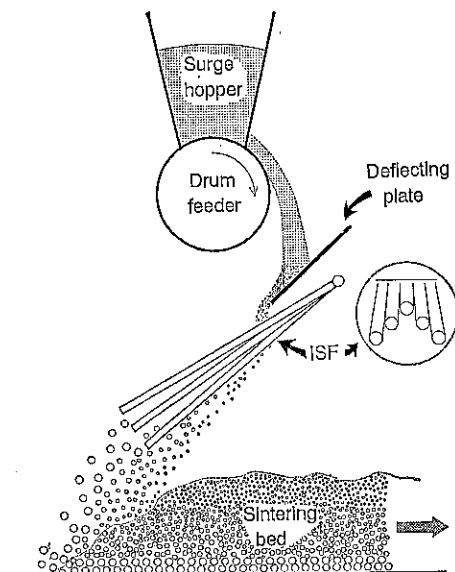


Fig. 7 Schematic drawing of the intensified shifting feeder (ISF).

原料装入シュートの角度調整で偏析制御¹⁵⁾を行うのが一般的であるが、落下してくる原料をスリットバーで分散しながらスリットの角度調整で制御する方法、回転ドラムで原料を受けて回転速度で制御する方法¹⁶⁾など種々試みられている。また、最近、確率ふるいの原理を応用した平行パースクリーン式の装入装置 (Fig. 7, ISF: Intensified Sifting Feeder) が開発され、その適用効果が報告されている¹⁷⁾¹⁸⁾。さらに、上部の極薄い層のみコークス配合量を増加させた、擬2段装入法の提案もなされている¹⁵⁾。このような原料装入技術の進展は、後述する原料の造粒設計概念を具現化する場合、焼結層内にその設計に沿った理想的な原料配置を実現するためにも不可欠である。

また、実機においては各種センサーによる情報を整理し、焼結層内の温度レベルをオンラインにて総合的に制御する技術も実用化されている。具体的には焼結ペレット直下での排出ガス温度を連続的に測定し、これを基に焼結層高をコントロールすることによって、適正な焼成温度に制御するシステム¹⁹⁾、排出ガス中の CO, CO₂ 濃度および排鉱部の赤熱層割合を測定し、コークス配合量を制御するシステム²⁰⁾などの構築である。

造粒された原料が塊成化するためには、粗粒子間のバインダーの役割を果たす融液の発生とその流動が不可欠である。原料を混合・造粒する過程で、フラックスの濃度偏析、熱源であるコークス粒子の賦存状態などを適正化し、焼結層内で発生する融液の量や組成および発生箇所などを制御しようというのが原料の造粒設計 (擬似粒子設計) の概念²¹⁾である。鉄鉱石の焼結においては、CaO が最も主要なフラックスであるため、これにはまず石灰石の使い方が重要となる。粗粒鉄鉱石の周囲に化学組成が制御された石灰石と鉄鉱石の混合微粉を造粒するもの^{22)~24)}、石灰石の濃度を変えて2種類の原料を造粒し、焼結機へ装入する前にそれらを軽混合することによって CaO 成分の濃度偏析を行うもの²⁵⁾などが提案され、一部実用化されている。また、理想的な設計を行うため、造粒された粒子が焼結層内でどのように溶解し、塊成化されるかを基礎的に検討した結果も数多く報告されている^{26)~29)}。

一方、融液発生と流動を主体とする焼結の概念と異なった方法による塊成化技術も開発されている。これは、原料を予め直径 5~8 mm の球形に完全造粒し、焼結中に顕著な融液の流動を起こさず、少量の発生融液によりペレット内部のみの焼結を行おうとするもので、HPS (Hybrid Pelletized Sinter) 法³⁰⁾³¹⁾と呼ばれている。これには、ディスク型ペレタイザーで原料ペレット周囲に微粉コークスを均一に造粒することなど種々の工夫もなされている。ペレットは焼成後もその形状を保ち、したがって、焼成ケーキは各ペレットが点接触していた部分が軽く結合されたものとなる。これを破碎する際には各ペレット間の結合部が優先的に破壊されるため、直径 5 mm 以上で粒度のそろった焼結鉱が得られる。このような理想的な焼成を可能にするためには、まず造粒を完全に行うために、原料の大部分が微粉である必要があること、また、融液が多く発生しない、つまり低 CaO 濃度とするために高鉄品位の鉄鉱石使用が条件であることなどの原料制限があり、現状では一部の鉄鉱石への適用に限られている。原料の造粒と融液の流動の見地から、HPS 法を現状の焼結およびペレット製造法と比較して Table 1 に示す。

焼結ケーキ中の空隙構造制御に関する研究は、厳密な意味においてまだ緒についたばかりであり、制御技術の達成はこれからの研究成果に俟つところが大きい。しかしながら、初期融液は周囲の微粉層へ浸透し、その場所は空隙となる³²⁾こと、あるいは粗粒コークスが存在した場所に大空隙が生成する傾向があることなど、大きな空隙を積極的に造り込むためのヒントは従来の基礎的な検討結果や操業経験に数多く隠されているようにも思われる。

4.5 破碎設備

実機においては通常、回転歯と固定歯より構成されるシングルロール式の破碎機が使用されている。排鉱部において、ケーキの下層部約 1/4 以上はまだ 500°C 以上の温度を保持しているため、1次破碎機では歯の耐熱や高温での耐摩耗性への配慮が必要となる。成品粒度制御に関連して、過粉碎を防止するために歯の間隙を拡大すると

Table 1 Comparison of pelletizing, sintering and HPS processes from the points of granulation and melt movement during induration.

Process	Granulation	Size distribution	Melt movement
Pelletizing	Complete	Narrow (Fine)	Little
Sintering	Incomplete	Wide	Significant
HPS	Complete	between the above two processes	

同時に閉回路破砕量を増加するなどの報告³³⁾³⁴⁾が見受けられるが、破砕モードや破砕条件についての詳細な検討³⁵⁾³⁶⁾はかなり不足しているのが現状である。特に、焼結鉱は赤熱状態において延性材料的な挙動を示す可能性があり、破砕特性の温度依存性把握が強く望まれている。

5. おわりに

鉄鉱石の焼結プロセスにおける砕成物粒度制御に関する研究の現状および問題点について、限られた範囲ではあるが紹介した。これは、最近特に強まっている焼結鉱の増産要求に関連して興味を持たれている問題であり、最近では1990年の日本鉄鋼協会秋季講演大会の討論会テーマとなり、また、日本学術振興会製鉄第54委員会においてもワーキンググループが設立され、精力的な検討が行われている。しかし、焼結ケーキの強度一つをとってみても、その定義すらあいまいな現状で、克服すべき課題が山積しており、粉体工学あるいは破砕力学的立場からの寄与に大きな期待が寄せられている。

記 号

- D : 粒子径 (m)
 K_1, K_1', K_1'' : 破砕速度係数
 K_T, K_S : それぞれ、タンブラー、シャッターによる破砕速度係数
 $K(x)$: 粒度 x に対応する破砕速度係数
 k : 係数
 M : 破砕過程におけるしきい値以上の粒度を持つ粒子重量 (kg)
 M_0 : しきい値以上の粒度を持つ粒子の初期重量 (kg)
 $M(x)$: 破砕過程における粒度 x を持つ粒子の重量 (kg)
 N : しきい値以上の粒度を持つ粒子個数
 n_S : シャッター落下総数
 n_T : タンブラー回転総数
 R_T : タンブラー回転速度 (s^{-1})
 S : 粒子の表面積 (m^2)
 t : 時間 (t)
 W : しきい値以下の粒度を持つ粒子重量 (kg)
 X : 粒子表面の凹凸の数
 x : 粒度 (粒子径) (m)
 ρ_S : 粒子の密度 (kg/m^3)

参 考 文 献

- 1) 鉄鋼界, 5月, 7 (1991)
- 2) 葛西栄輝, R. R. Lovel, W. J. Rankin, 大森康男: 鉄と鋼, 75 228, (1989)
- 3) 加藤友則, 岸本純幸, 山口篤, 沢田輝俊, 根本謙

- 一, 利光亮一: 材料とプロセス, 1 110, (1988)
- 4) 小幡晃志, 駒村聖, 中村勝, 夏見敏彦, 片山忠雄, 皆川俊則: 材料とプロセス, 1 1063, (1988)
- 5) 八嶋三郎, 橋本等: 鉄と鋼, 75 17, (1989)
- 6) N. Madedanz, F. Oeters and F. Cappel: Ironmaking Proceedings, ISS, AIME, 43 101, (1984)
- 7) T. Inazumi, S. Kasama, K. Sato, M. Sasaki and N. Tanaka: Proc. 5th Int. Symp. Agglomeration, 599, (1989)
- 8) E. Kasai, W. J. Rankin, R. R. Lovel and Y. Omori: ISIJ International, 29 635, (1989)
- 9) B. K. Loveday: J. S. Afr. Inst. Min. Metall., 68 111, (1967)
- 10) A. G. Waters, A. Vince, J. D. Litster: 14th Austral. Chem. Eng. Conf., Adelaide, (1986)
- 11) L. G. Austin, T. Trimarchi and N. P. Weymont: Powder Technology, 17 109, (1977)
- 12) 栗山和益, 西岡邦彦, 佐藤駿, 川口尊三, 池田隆果: 日本学術振興会製鉄第54委員会提出資料, 54委-1872, (1989), 1月31日, 3-1
- 13) 笠間俊二, 稲角忠弘, 佐藤勝彦: 材料とプロセス, 2 76, (1989)
- 14) 例えば, 小松修, 長野誠規, 野田英俊, 牛腸誠, 黒沢信一, 福与寛: 材料とプロセス, 3 952, (1990)
- 15) 大鈴克二, 大方敏仁, 淡路光宏, 渡田勝彦, 阿野浩二, 杉山健: 材料とプロセス, 3 964, (1990)
- 16) 小幡晃志, 安田素郎, 夏見敏彦, 高橋博保, 渡辺実, 駒村聖, 小西行雄: 材料とプロセス, 1 956, (1990)
- 17) 稲角忠弘, 藤本政美, 笠間俊次, 佐藤勝彦, 下沢栄一, 具島昭: 材料とプロセス, 1 970, (1988)
- 18) T. Inazumi, M. Fujimoto and K. Sato: Proc. 6th Int. Iron and Steel Congr., Vol. 2, 110, (1990)
- 19) 中島龍一, 福与寛, 和田隆, 木村亮介, 山岡洋次郎: 鉄と鋼, 76 825, (1990)
- 20) 小幡晃志, 高橋博保, 中村勝, 夏見敏彦, 田辺仁志: 材料とプロセス, 1 958, (1988)
- 21) 葛西栄輝, 大森康男: 材料とプロセス, 1 954, (1988)
- 22) 葛西栄輝, 許彦斌, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 70 520, (1984)
- 23) 芳賀徹三, 大塩昭義, 福田一, 吉本博光, 香川正浩: 鉄と鋼, 70 S 17, (1984)
- 24) 大水勝, 梅津幸雄, 泉水康幸, 児玉順一, 肥田行博: 鉄と鋼, 71 S 794, (1985)

粉 碎 と 地 球 環 境

“Pulverization and Global Environment”

外 山 茂 樹*

Shigeki Toyama

ま え が き

私はこの十数年、化学系の大学院の学生を対象に「資源循環利用工学」という講義を担当している。数年前この内容を本にすることを検討したこともあるが、当時は環境問題というのは、「先端技術」に目を奪われて影が薄らいていたので、そのまま見送っていた。

ところがこの2、3年

地球環鳥 鳴かぬ日はなし 世紀末
というご時勢になってきたので、いささか時代に悪乗りし、昨年「地球環境と資源循環——物と心の文明技術論

——」（化学工業社）という縦書きの本を著した。今回本誌の編集委員会から寄稿のご依頼があったので、そのさわりの部分を粉碎と結びつけて紹介しよう。

粉碎とリサイクル

リサイクルの形態には様々なものがある。資源保護、環境保全という立場からすると、資源を消費するものは使わないことが最も好ましい。当然のことであるが、ゼロの状態すなわち原点として極めて重要である。資源を使わずに人間の欲望を充足させるにはどうすればよいか。こうした発想を資源循環の原点として心に留めるこ

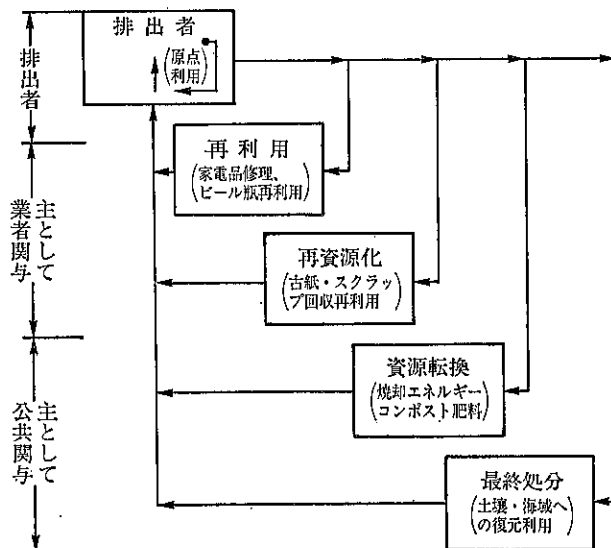


Fig. 1 資源リサイクルの系路と機能

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

とは重要である。

さて、使い捨てられたものを再び資源として再利用するには、原点利用を含め Fig. 1 のように5つの形態がある。

概略説明すると、原点利用というのは排出者においてものを修理して廃棄物とならないようにするとか、計算機の紙の裏をメモ用紙に使うといったようなことである。「再利用」というのはビール瓶のようにそのままの形でリサイクルするものである。「再資源化」は古紙や鉄クズのように物質は変わらないが、バラしたり溶かしたりしてもう一度元の物質に再生するものである。水の再利用もこの中に分類される。金属のように鉱石から精錬するようなものはそうでもないが、一般的にはバージン原料よりも品質は低下する。

「資源変換」は物質まで変わってしまうもので、プラスチックを燃料油に転換するとか、厨芥（ちゅうかい）をコンポスト肥料にするといった化学反応を伴うものである。焼却してエネルギーにしてしまうのもこの中に分類される。「最終処分」は無害にして土壌や海域に復元するということである。埋立て地や海洋汚染など問題を残していないわけではないが、資源循環との関わりにおいてはこれまで打ち止めというものである。

この5つのループの中で、「再資源化」以降ではいずれも有効資源の選別のために、まず「粉砕」という工程を伴うことになり重要な地位を占めている。ここで費用という点についてみると、Fig. 2 のように再資源の回

収率をあげるために細かく粉砕しようとする、粉砕の法則にしたがって、費用Cはどんどん増加する。一方回収率は頭打ちとなり、資源回収によって得られる代償Pも横ばいとなるので、最適な解砕度が存在する。もう一つ、解体から回収に至るプロセスは特定の場所の設備で行われるので、そこまでの収集、運搬に要する費用がかかる。これを Fig. 2 において点線C'のように上乗せすると、やはり資源回収によって得られる利益が、それに要する費用を上回るのは容易ではない。解体処理するために持ち込まれる廃棄物が、すべて無価値なものであると考えれば、少なくともその収集輸送費は外部費用として、受益者または公共が負担するという考え方が生じる。むしろ最近ではこうした考え方のほうが支配的となり、捨て場が確保できない故のリサイクルというインパクトが、急激にたかまってきた。いずれにしても、始めに粉砕があり、分別のしやすい粉砕度が課題になっている。

資源循環のエントロピーによる評価

このような資源循環の意義に、熱力学のエントロピーの概念を援用すると、Fig. 3 のようにイメージすることができる。すなわち、資源を採取し、生産工程において手を加えて付加価値を上げる。これを熱力学的ポテンシャルのエンタルピーの増大と対応させる。この間に損失、すなわち無秩序性であるエントロピーも少し増大する。生産工程で生まれた製品は、流通過程を経て消費者に届けられる。この間にも、付加価値であるエンタルピーの増大と、損失によるエントロピーの増大を伴う。

さてここで、Fig. 3 に示した資源循環の最初のステップである原点利用は、まだ捨てられる前であるからある程度価値を持っており、修復によってほとんど元の状態に戻る。この間の労力の注入によってエントロピーが増加する状態となる。

次に「再利用」のビール瓶のようなものであれば、使用後も原形のままであるから瓶としての価値を持っている。これは流通によって再び元の価値に戻る。解体、選別されて「再資源化」の対象となる廃棄物は、一旦捨てられた状態では価値は極めて低く、古新聞のように変動しやすい。混ざり物も多いから無秩序性のエントロピーもかなり増大している。これを再資源化まで回復させたとしても付加価値はそれほど大きくならない。ただ、紙や鉄のように、原木や鉱石から生産するよりも生産工程のエントロピーの増大は少ない。

資源転換ではさらに右よりのサイクルを画く。この線図では付加価値として、消費者の立場を基準としているように読み取れる。省資源性、環境への影響も数量化し

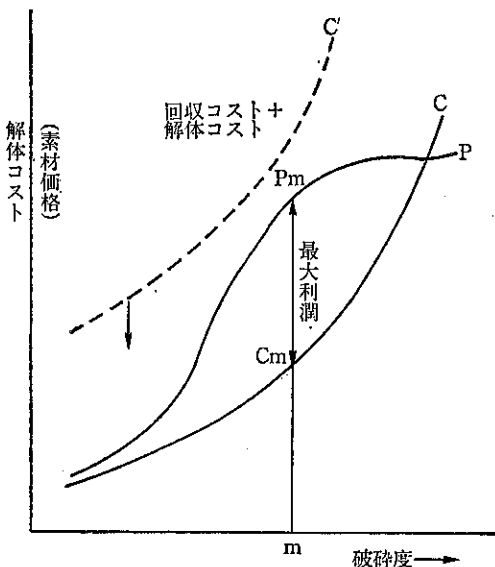


Fig. 2 廃棄物の破砕度と解体コスト、利潤の関係

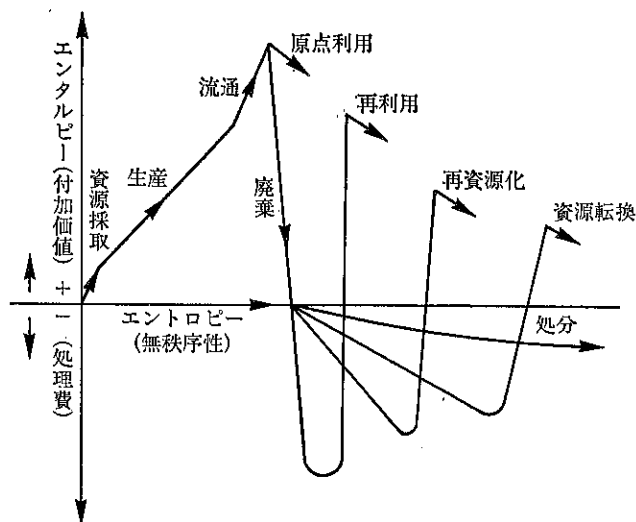


Fig. 3 資源循環ループと熱力学のアナロジー

たトータルな尺度で測るべきであろう。ただここでは、要するに資源環境ループは消費者の原点処理や原形のまま再利用が圧倒的に有効であり、再資源化、資源転換とカスケードに川下に行くに従って、その有効性は急速に失われることを示している。ただこの線図は資源循環に要するエネルギー、労力、費用なども、それによって減少したエントロピーの無秩序性が無限大の廃棄状態になる差という意味で一括している。熱力学とのアナロジーの整合性に不明確な点が残る。

そこでこの辺りの説明について学生のレポートの形でコメントを求めると、大体次のような3つの意見に集約される。

- ① 資源循環の各形態とそれぞれの意義が明解に理解され、大いに認識が深められた。
- ② 熱力学のエントロピーとエンタルピーの概念が、資源循環ループにも適用できるのはすばらしいことである。
- ③ 熱力学とのアナロジーが不完全であり、尺度も定量化できなければ無意味である。

概していえば、①が金属・材料系、②が応用化学、③は化学工学が多い。化学の魔術よりも計算によってプロセスを設計することを学ぶ化学工学の学生は、やはり定量化までもっていかないと気が済まないようである。

生涯教育と国際公共事業

もろもろの人間活動をエントロピーで説明を試みる議論は多くあるが、大体この図のような考え方で、行為に起因する無秩序の生成ということでエントロピーが増大するとしている。

人間の活動はエネルギー、情報、物質から構成されている。エネルギーと同じように情報とその分身であるステータスに関するエントロピーもある。物に関するエントロピーについても、土のついた野菜とパックに包んだ野菜など日常生活における落差を読み取る事例に事欠かない。要するに豊かさはエントロピーの原点指向とみなすことができる。

リサイクルにおいて物を大切にするという心を育てるには、自然に帰れという言葉をも、エントロピーによって多元化すると、豊かさを求めてエントロピーが原点に指向するのを、自然というエントロピーの無限大に向け揺さぶるということである。ここではもっと自由な発想で、これまで述べてきたことをベースにして生涯教育という学校以外の学習を含めた構想を述べてみよう。国際公共事業としての地球にやさしくする生涯教育体系を教育の各段階別、内容別すなわちエントロピーの種類別にまとめたのが **Table 1** である。物理的な問題では初等教育のうちに資源を無駄にしない身近な生活の知恵を身につけさせる。これは高等教育の段階まで及び、やがて社会人になる頃からその制度作りにも参画させる。身近な生活の知恵とか制度作りというようなものは、具体的にはいくつでもあげられるが、知識としての情報は基礎知識、専門知識、新知識の再教育と人生の各段階で修得される。ステータスとしては初等教育では共同生活によって身の周りの人たちとの相互理解と協力することの尊さを教え、高等教育課程では修得した知識を活用して発展途上国への奉仕活動を通してグローバルな視点を養うようにする。社会人には幅広いステータスがあるから、このエントロピーに時々ゆきぶりをかけてライフリサイ

Table 1 国際公共事業としての地球にやさしくする生涯教育体系

エントロピー	初 等 教 育	高 等 教 育	社 会 人 教 育
物 理 的	身近な生活の知恵		制度作りに参画
情 報	基 礎 知 識	専 門 知 識	新知識の再教育
ステータス	共 同 生 活	南 北 奉 仕 活 動	ライフ・リサイクル
物質観 (二元実在論)	自然に接する情操	福 祉 活 動	国際公共事業に参画

クルし、専横や沈滞を戒め、多くの階層への気配りを忘れないようにする。二元実在論的物質観というのは、初等教育での自然に接して養われる情操、すなわちエントロピーの原点指向を自然に引き戻すゆさぶりである。高等教育を受ける年齢に達すれば、福祉活動に参画して人と物の終末観を見届けさせえてもよいであろう。そして社会人になれば、余暇を計画的にさいて本格的な国際公共事業に参画する。というように、拡大応用することができるのである。

今年は新年早々アメリカのブッシュ大統領が訪日され、グローバルな視点からのパートナーシップが求められた。国際社会における日本の役割というものが、最重要課題であることこそがますます実感されてきた。政府はまた湾岸戦争を契機に PKO 法案の制定に向けて動き始めている。この中でどうも寂然としないのは、この Peace Keeping Operation における Operation の中味である。これを「作戦」と訳すと、Force つまり PKF も含まれそうである。しかし、ここははっきりと区別しておかなければならない。

ソビエト連邦の崩壊で、軍縮が現実味を帯びて議論されているが、世界の軍事予算年間8000億ドルを4000億ドルまで削減しようというような話である。90年に日本から途上国に流れたお金190億ドルに比べると、軍事費というのは途方もない金額であることに驚くのである。こういうことへのパートナーシップというのは断固として遠慮願わねばならない。

途上国が先進国の債務に対して支払わねばならない金利の合計は毎年約1500億ドルにのぼる。驚くべきことに、この額は途上国が受け取っている援助の約3倍に当たるといふ（平成4年1月3日朝日新聞社説）。さらに驚くべきことに、その援助の4分の3がなんと武器であるという。国際公共事業といっても、その現実のおぞま

しさには啞然とするものがある。

このような現実をもってすれば、Operation は「手術」かもしれないが、PKO を平和維持「活動」と訳すならば、それは「手術」を受ける前の予防活動であらねばならない。貿易摩擦の渦中にあるトヨタ系22社では、自主的に平和協力活動に参加しようという従業員に対して、便宜の計る制度を設けているという。粉体工業界も今後国際「奉仕」活動に真剣にとりくむことなしに、発展はありえないように思われる。

かつて日本は高度成長の頃、日本の技術は外国から導入したものばかりで肩身が狭い思いをしていた。通産官僚はこれを冷えきった企業家精神と焦燥した。しかしそれから30年後はまぎれもなく技術大国になっているのである。今や日本は経済大国として国際公共事業に大きな役割を果たすことができる。戦争などという喧嘩に口出しできなくても、日本は地球環境を監視するための観測に、器用で几帳面で優秀な科学者をどしどし送り込むことができる。環境技術も蓄積された豊富な経験を地球環境を守るための国際公共事業に差し向けることができる。民族問題にもエントロピーゆさぶり教育を受けた豊かな心の人材を送り込めば、多様な文明の共存の道を開くのに力を貸すことができよう。かくしてこれから30年もたてば、武力による一国の覇権などは影をひそめ、日本は知らぬ間に国際公共事業大国となり得るであろう。もはや発言力がないなどという、つまらないことにこだわることはなくなるであろう。

21世紀が求めるグローバル対策の第3の手は、お金のほかに人手が不可欠である。そして、地球環境を人間が豊かにする状態に持久するためには、物と心の融和と、具体的な行動が自分自身一人一人において必要なのである。

カーボンブラックの高濃度空気輸送

森 川 敬 信*
Yoshinobu Morikawa

1. ま え が き

1984年3月にドイツの Heilbronn において、空気輸送の講習会が開催され¹⁾、非常に好評であった。したがって翌1985年3月にも、その続篇ともいえる空気輸送の講習会が同じ Heilbronn において開催された²⁾。これらについては、以前に本誌において紹介した³⁾。

1984年9月に、イギリスの University of Kent で行われた Pneumatech 2 において、

Today's Possibilities for Low Velocity Conveying of Carbon Black and Pigments with New Conveying Technology

と題する講演が行われ⁴⁾、スイスの Bühler 社における技術が紹介された。この Pneumatech 2 の翌年1985年3月の、上記講習会²⁾において、同じ発表者による

Pneumatische Langsamförderung von Farbpigmenten

と題しての説明があった。その中では、空気輸送の方法によっては、輸送しがいと考えられていたカーボンブラックに、空気輸送を適用した技術が述べられている。以下にその大略の紹介を試みた。

2. カーボンブラックの空気輸送は可能か？

長い年月にわたってゴム工業に従事した人々にとっては、カーボンブラックの空気輸送は可能であるか？ もし可能であるとしたら、その信頼性はどの程度であるか？ という疑問があった。しかし約35年も前から、Fig. 1 (a)のようにカーボンブラック用に特に設計された空気輸送システムは存在した⁴⁾。ただしその輸送シ

(a) FLUID-FLEX



(b) FLUID-SCHUB



Fig. 1 カーボンブラック用空気輸送システムの模形図

(a) FLUID-FLEX：高速低濃度輸送

(b) FLUID-SCHUB：低速高濃度輸送

テムは、いわゆる従来形式の低濃度の空気輸送方式であった。この輸送は気流の大きい速度によって行われるので、輸送中に輸送物の微細化を伴い、装置の設計者にとっても、使用者にとっても、決して満足できるものではなかった。その改良として、1981年頃にスイスの Bühler 社は FLUID-SCHUB⁵⁾ と名づけた低速高濃度の空気輸送装置を開発した。さきにふれた Pneumatech 2⁴⁾ および空気輸送講習会²⁾ においては、この輸送装置について述べられた。

3. カーボンブラックの低速高濃度空気輸送

過去における従来形式の高速低濃度のカーボンブラックの空気輸送システムでの二つの障害は、輸送管が閉そくすることと、輸送中に輸送物の微細化が進むことであった。カーボンブラックは輸送管の内壁に付着する性質がある。輸送管内の輸送速度が大きいほど、管壁面と輸送物との摩擦が大きくなって、輸送物の微細化が進み、この微細化した物質が管壁面に付着することになる。

* 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

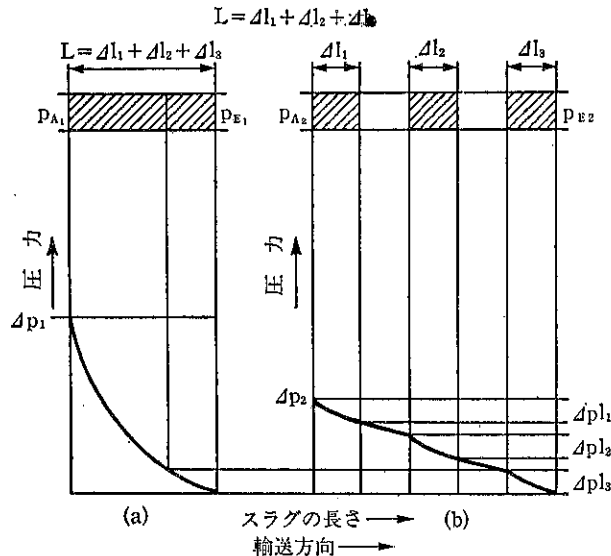


Fig. 2 長いスラグの場合(a)と、そのスラグを短かく分断した場合(b)の圧力降下の比較

このような欠点は、カーボンブラックの空気輸送システムを取扱った20年以上にもわたる技術的改良から、柔軟性をもつフレキシブル管を輸送管として採用することによって、原理的には除かれた。この方法では、輸送管は絶えず屈曲運動を伴うので、輸送管の内面にカーボンブラックが付着するのを防ぐことができる。

以下においては、原理は同じであるが、輸送速度を著しく小さくした空気輸送システムについて記す。その方法 FLUID-SCHUB⁵⁾ (低速高濃度輸送) と従来形式の FLUID-FLEX⁶⁾ (高速低濃度輸送) との比較が Fig. 1 に示されている⁴⁾。たとえば Fig. 1 (a) の高速低濃度空気輸送では、空気速度 17.3m/s のもとで、カーボンブラックはその約90%すなわち 15.5m/s の速度をもつ。それに反して、Fig. 1 (b) の低速高濃度空気輸送では、気流速度は約 4 m/s、カーボンブラックの速度はその $\frac{1}{2}$ の 2 m/s である。1981年に導入された FLUID-SCHUB 形式の低速高濃度空気輸送システムによれば、カーボンブラックの信頼性ある輸送を行うことができ、輸送物の微細化は高速低濃度空気輸送の場合の $\frac{1}{5}$ 以下である。

高濃度空気輸送を対象とする Fig. 1 (b) の装置では、低速であるために輸送物は輸送管内にスラグを形成する。このスラグを動かすには、ゲージ圧力 140~410kPa の輸送圧力が必要といわれ⁴⁾、この圧力のために、輸送管路に輸送物を供給するには、圧力容器が必要になる。この低速輸送システムでは、Fig. 1 (b) のように、輸送管に沿ってバイパス管路が設置され、等間隔に設けられ

たチェックバルブによって、輸送管とバイパス管路が結合されている。

極端に小さい気流速度で輸送する場合には、輸送管内に長いスラグが形成される。このスラグを動かすのに必要な圧力は、Fig. 2 (a) のように、スラグの長さとともに指数関数的に増加するので、輸送圧力を実用上の範囲内に保つためには、スラグの長さをコントロールしなければならない。

長いスラグが輸送管内に形成され、その結果として必要な輸送圧力が増大すると、輸送空気の一部はバイパス管路に流入して、Fig. 1 (b) のように長いスラグの中に注入される。その結果 Fig. 2 (b) のように、長いスラグは短かくて、さらに取扱い易いスラグに分割される。これは輸送物の輸送を中断することなく、自動的に行われる。しかも Fig. 2 (b) からわかるように、分断されたスラグを動かすのに必要な圧力の和は、Fig. 2 (a) の場合よりも著しく小さくなる。

Fig. 2 (a) において、長さ L のスラグの始端における圧力 p_{A1} と終端における圧力 p_{E1} との差を Δp_1 とすれば

$$\Delta p_1 = p_{A1} - p_{E1} \quad (1)$$

である。Fig. 2 (b) において、長さ L のスラグが分断された長さをそれぞれ Δl_1 , Δl_2 および Δl_3 とし、各スラグの始端と終端の圧力差をそれぞれ Δp_{11} , Δp_{12} および Δp_{13} とし、スラグ間の気体部分の圧力降下を含めて、長さ Δl_1 のスラグの始端の圧力 p_{A2} と、長さ Δl_3 のスラグの終端における圧力 p_{E2} との差を Δp_2 としてある。

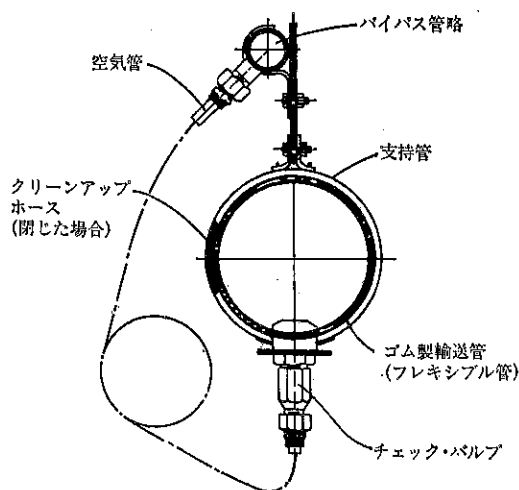
測定によれば、同じ長さ L のスラグに対して

$$\Delta p_2 < \Delta p_1 \quad (2)$$

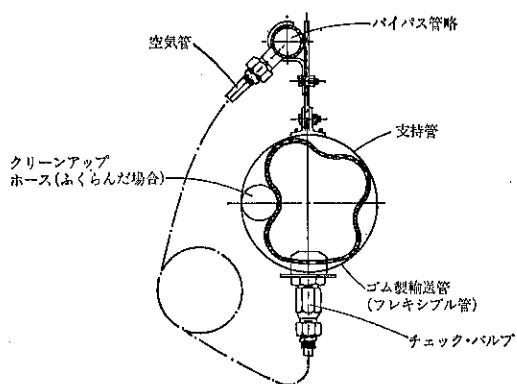
となる。

4. カーボンブラックの輸送への応用

以上は一般的な説明であるが、カーボンブラックの輸送については以下の方法がとられている⁶⁾⁷⁾。輸送管としては Fig. 3 のようにフレキシブルなゴム管が用いら



(a) クリーンアップホースが閉じている場合



(b) クリーンアップホースがふくらんだ場合

Fig. 3 カーボンブラックの輸送用に、フレキシブル管を採用した低速高濃度空気輸送システム (FLUID-SCHUB)

れ、それに平行してクリーンアップ・ホースが設置されている。輸送管とクリーンアップ・ホースの両方は、支持管の中に収められ、支持管にはバイパス管路と輸送管を連結するためのチェックバルブの開閉部が設けられる。フレキシブルなゴム管路は、輸送中にわずかに屈曲し、輸送物が輸送管の内壁に付着するのを防ぐ。ゴムはプラスチックや鋼よりも、カーボンブラックへの親和力が小さいことが知られている。しかしゴム製輸送管路を用いてすらも、ある程度のカーボンブラックは輸送管内壁に付着して層を作る。この層は Fig. 3 に示されているように、輸送管に平行して設けられたクリーンアップ・ホースを膨脹させて、周期的に取り除かれるが、その操作はわずか数秒で行われる⁷⁾。クリーンアップ・ホースの管径は、近似的に輸送管の管径の $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$ である⁴⁾。

5. カーボンブラックの空気輸送実装置の例

Fig. 4 はカーボンブラックの低速高濃度空気輸送用の、輸送管内径 100mm、長さ 46m の試験管路である⁴⁾。

Fig. 5 は容器 a からサイロ b まで、カーボンブラックを輸送するための、比較的小規模な低速高濃度空気輸送装置の例である⁴⁾。

カーボンブラックを鉄道貨車から荷おろしし、それをサイロまで輸送した後、さらに一定距離だけ離れた位置にある次のサイロへ、空気輸送する大規模な低速高濃度空気輸送システムも実用化されている⁴⁾。このシステム

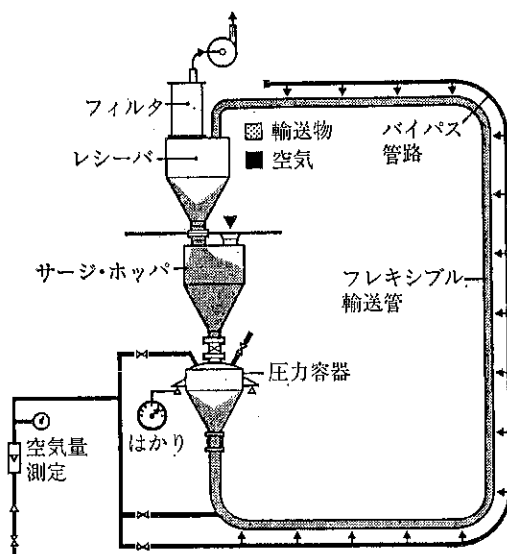


Fig. 4 カーボンブラックの輸送テスト用管路、輸送管内径 100mm、輸送距離 46m、長距離輸送用としては、ループ数を増加させる。

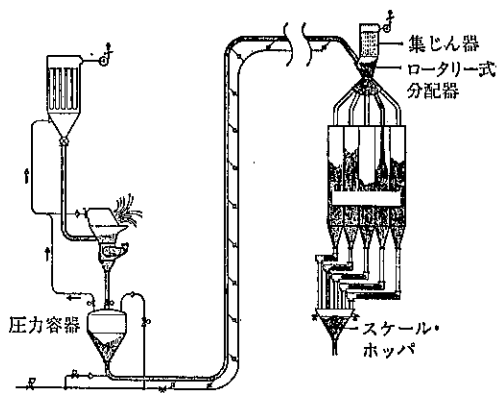


Fig. 5 カーボンブラックの低速高濃度空気輸送装置の例

は完全に自動化されていて、鉄道貨車の接続に対して、手作業を必要とするだけで、カーボンブラックの処理能力は 140t/h~110t/h である⁴⁾。

8. あとがき

ゴム工業およびタイヤ製造工業においては、広くカーボンブラックが使用される。ここでは、そのカーボンブラックの低速高濃度空気輸送装置について、大略を紹介した。この装置によって、輸送物の摩耗を許容範囲におさえて、カーボンブラックを必要距離だけ信頼性をもって輸送できることが、多くの実験と使用実績によって示されたと強調されている。引用文献から見られるように、ここで用いた資料は数年前に公表されたもので、それ以後の資料を著者は入手していない。

引用文献

- 1) Lehrgang "Pneumatische Förderung", Technische Akademie Heilbronne. e. V. 1984
- 2) Lehrgang "Pneumatische Förderung", Technische Akademie Heilbronne. e. V. 1985
- 3) 森川：粉砕, No. 31, 20 (1987)
- 4) Flatt, W.: Pneumatech 2, 1 (1984)
- 5) Bühler-Miag 社特許
- 6) Bühler-Miag 社特許
- 7) DBP-2600546 1978 Bühler-Miag, Mr. Melor USA, その他有力工業国の特許

特許一言メモ No. 126

——特許の電子出願, その後——

特許庁が、特許・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を開始して、平成3年12月で1年を経過した。そして手続き比率を同年12月度の内容でみると次のとおり、

オンライン出願	52%
フロッピー出願	43%

書面出願 5%

(特許公報類のご案内 No. 220より)

なお、自社特許部門での出願のオンライン化の実施は当面の出願件数などによって、経済的な面を考慮せざるを得ない。(特許室)

最近の空気輸送研究の理論的動向

富 田 侑 嗣* 李 輝*
Yuji Tomita Hui Li

1. はじめに

空気輸送の設計では被輸送物を指定された輸送量 G_s [kg/s] で輸送するために必要な空気源の大きさを決定することが求められる。そのためには管内空気速度 U_a と管路の全圧力損失 Δp_t の計算が必要になる。ここでは固体の粒子状被輸送物が管内をバラ状に輸送される場合に限定する。設計では、通常、 U_a が先に決められ、その後 Δp_t が計算される。空気輸送では Δp_t を精度よく予測することに大きな努力が払われる。多くの場合、 Δp_t は空気の輸送による分 Δp_{ta} と被輸送物の輸送による分 Δp_{ts} から成ると考え、次のように置かれる。

$$\Delta p_t = \Delta p_{ta} + \Delta p_{ts} \quad (1)$$

そして空気輸送時の Δp_{ta} は空気だけを同じ空気流量 Q で流した時の圧力損失と同じとされる。被輸送物が混入していても気流の損失はその影響を受けないと考えるのである。増加分 Δp_{ts} はすべて粒子同士、粒子と管壁との衝突等によると見なす。 Δp_{ts} に影響する諸変数間の一般的な相関を目指してこれまで無数の実験的研究がなされている。空気輸送独自の困難があるが、それにもかかわらず、大きな進展が見られない。例えば、低濃度のとき場合によっては Δp_t が、同じ Q で比較して、 Δp_{ta} より小さくなることがあり、上述の考え方では Δp_{ts} が負になるという矛盾が生じる。そこで、低濃度では被輸送物による損失はむしろ少なく、被輸送物のため気流による損失が増すと考え、損失をすべて気流の損失増加として分析する見方もある¹⁾。固気混合体を一種の擬ガス (pseudogas) と見なす考えである。このような困難は従来の方法論に限界があることを示唆している。ここで

は基礎に立ち返ってこのような問題を考え、最近の研究動向を解説する。

2. 固気二相流

空気も微視的にみれば原子、分子の集まりからなっており、空間を不連続に占めている。Table 1 に水素分子の主要特性を示す。しかし、普通、空気の運動を原子、分子の尺度で考えることはしない。このような構造は無視し、空気は空間的、時間的に連続に存在するとして扱われる。

空気輸送が対象とする粒子は通常固体でその大きさは $1 \mu\text{m}(=10^{-6}\text{m})$ 以上である。固体粒子は少なくとも気体分子より 10^4 以上大きい。そこで、気体 (気相) は連続相、固体粒子 (固相) は分散相と見なされる。このような混合体は固気二相体ともいわれる。しかし、固体粒子の密度は空気密度より 10^3 倍程度大きく、重力下の静止状態で均質な混合体を維持することは困難であり、またこのような混合体の扱いが問題になるのは流動状態なので、普通は固気二相流といわれる。以下ではこのように固気混合体を二つの相から成るとする見方を固気二相流の方法と呼ぶ。

Table 1 温度 0°C 、圧力 760 mmHg における水素分子の特性

質 量	$3.347 \times 10^{-27} \text{kg}$
直 径	$2.745 \times 10^{-10} \text{m}$
平 均 自 由 行 程	$1.112 \times 10^{-7} \text{m}$
分子同士の衝突数	$2.05 \times 10^{29} \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
衝 突 頻 度	$1.112 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$
2衝突間の平均時間	$6.6 \times 10^{-11} \text{s}$
(分 子 数	$2.687 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$

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

3. 連続体近似の問題

固気二相流では気相の計算はもっぱらオイラーの方法が使われるが、固相の計算には、オイラーの方法、ラグランジュの方法、統計力学の方法等がある。特に、オイラーの方法では、固相を連続体と見なすことになるので、その仮定の妥当性について議論されることが多い。一般に、関心のある最小尺度（分解能）より十分小さい微視尺度の存在が要求される。微視尺度は場の量を局所的に精度よく定義するため十分の数の粒子を含まなければならない。例えば、空気輸送で管横断面内の粒子濃度の分布を求めることを考えよう。測定点Pの体積濃度を c 、粒子速度を v_s 、粒子の物質密度を ρ_s とする。このときPを含む v_s に垂直な断面積 ΔA を通過する粒子の質量流量 g_s は $c\rho_s v_s \Delta A$ である。等速吸引法で c を測定する場合、 T 時間当りの粒子捕集質量を m_s とすれば $g_s = m_s/T$ だから、 c は次式で求められる。

$$c = m_s / T \rho_s v_s \Delta A \quad (2)$$

c が非常に小さい場合、 c を精度よく求めるには T か ΔA を十分大きくとる必要がある。あるいは、ピンチ法によって c を測定する場合、断面積 ΔA 、長さ L の容器に捕集される粒子質量を m_s とすれば、 c は

$$c = m_s / L \rho_s \Delta A \quad (3)$$

となる。 c を精度よく求めるには L を十分大きくとる必要がある。このように非常に長い時間もしくは距離にわたる平均をとることによって非常に低濃度の管内流れの濃度分布を測定することは可能である。一般に、分解能を追求すれば、精度は下がり、逆に精度を追求すれば分解能は下がる。このような微視尺度に基づいて定義または測定された平均値に対しては場の式が適用できる。場の式はいつでもどんな状況でもなりたち、常に種々の平均値を関係づける²⁾。しかし流れの小さな領域や、短時間内のことを問題にすると、測定値は場の式によって与えられる平均値を精度よく与えなくなりうる。平均値まわりのばらつきが大きくなり、実質的意味をもたなくなる。場の方法よりラグランジュの方法や統計力学の方法を使う方が簡単で直接的になる。連続体近似は粒子運動に基づく変動が大きくなって測定が適正な平均値を与えないときに限り成り立たなくなり、そしてこのようなばらつきは統計力学の方法によって調べることができるといわれている。

結局、連続体近似はどのような状況でも適用可能であるが、分析精度が状況によって変化するので、このことを考えて対処する必要があるといえる。

4. オイラーの方法

4.1 基礎方程式

この方法は固相も気相と同様連続体とみなす。両成分が明確に異なった空間部分を占め互いに重ならないのが混相流の一つの特徴であるが、この方法は固体粒子の体積濃度 c を導入することにより、一つの空間に気相と固相という二つの連続体を定義し、これらが同時に空間を二重に占めると考える。空間点はいつでも両相によって占められ、各相は他相と相互作用することを除けば、あたかも単独であるかのように挙動する。

多くの研究者によって種々の方法で基礎方程式が誘導されている。これについては森岡³⁾や片岡⁴⁾の解説がある。主として応力の表現に相違が見られる。多くの場合、気相 a 、固相 s の質量保存則と運動方程式は次のように与えられている(以下)、直角座標系を使用する。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_a (1-c) + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho_a (1-c) v_{ak} = 0 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_a (1-c) v_{ai} + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho_a (1-c) v_{ai} v_{ak} \\ = \frac{\partial}{\partial x_k} (1-c) T_{aik} + \rho_a (1-c) g_i + f_{ai} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_s c + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho_s c v_{sk} = 0 \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_s c v_{si} + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho_s c v_{si} v_{sk} \\ = \frac{\partial}{\partial x_k} \rho_s c T_{sik} + \rho_s c g_i + f_{si} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 v_i :各相の速度、 ρ :各相の物質密度、 T_{ik} :応力、 g_k :重力の加速度、 f_k :両相間の相互作用力。混合体 m の密度 ρ_m は

$$\rho_m = \rho_a (1-c) + \rho_s c \quad (8)$$

で定義される。混合体の速度 v_{mi} は各相の速度の質量平均によって

$$\rho_m v_{mi} = \rho_a (1-c) v_{ai} + \rho_s c v_{si} \quad (9)$$

と定義される。混合体の質量保存則は各相の式を加えて

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_m + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho_m v_{mk} = 0 \quad (10)$$

混合体の運動方程式は各相の式を加え、式(9)、(10)を使って

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_m v_{mi} + \frac{\partial}{\partial x_k} \{ \rho_a (1-c) v_{ai} v_{ak} + \rho_s c v_{si} v_{sk} \} \\ = \frac{\partial}{\partial x_k} \{ (1-c) T_{aik} + c T_{sik} \} + \frac{\partial}{\partial x_k} S_{ik} + \rho_m g_i \end{aligned} \quad (11)$$

固気系の場合、通常

$$\frac{\partial}{\partial x_k} S_{ik} = f_{ai} + f_{si} = 0 \quad (12)$$

であるが、 S_{ik} によって混合体として現れる表面張力、等価粘度の増加などが考慮できる。

なお、固気二相流を擬ガスと見る立場がある。一種の非ニュートン流体と見るものである。質量保存則は式(10)と同じであるが、運動方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_m v_{mi} + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho_m v_{mi} v_{mk} = \frac{\partial}{\partial x_k} T_{mik} + \rho_m g_i \quad (13)$$

となる。この立場では S_{ik} の効果は T_{mik} によって考慮される。上式の v_{mi} は式(8)と同じとすれば、固気二相流の立場と擬ガスの立場の差が対流加速項の非線形性から生じる。式(11)を擬ガスの式の形にすれば、両者の応力の間に

$$T_{mik} = (1-c)T_{aik} + cT_{sik} + S_{ik} \\ + \rho_m v_{mi} v_{mk} - \{ \rho_a(1-c)v_{ai}v_{ak} + \rho_s c v_{si}v_{sk} \} \quad (14)$$

の関係があることになる。逆に、擬ガスの立場から式(8)、(9)によって、例えば気相の運動方程式を誘導してみると、その一つとして

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_a(1-c)v_{ai} + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho_a(1-c)v_{ai}v_{ak} \\ = \frac{\partial}{\partial x_k} (1-c)T_{aik}^* + \rho_a(1-c)g_i + f_{ai}^* \\ - \frac{\partial}{\partial x_k} \rho_a(1-c)(v_{mi}-v_{ai})(v_{mk}-v_{ak}) \quad (15)$$

が得られる。右辺の最後の項を T_{aik}^* と一緒にして改めて気相の応力と見なせば、形式的には式(5)と同じ形になる。しかし、擬ガスの運動方程式から各相の運動方程式の一義的な誘導には問題があるように思われる。以下、固気二相流の立場に限定する。

4.2 応 力

Drew⁵⁾ は式(5)の応力を次のように誘導している。

$$T_{aik} = t_{aik} - I_{aik}(\rho v_i) \quad (16)$$

第2項を拡散応力と呼んでいる。微視尺度の時間空間に関する平均操作の際、慣性項から現れるもので、機構的には t_{aik} と同じである。今の場合、気相も固相と同じ微視尺度をとるため現れるもので、单相流の場合は現れない。応力テンソル T_{ik} の垂直成分の平均を力学的圧力 p と定義すれば、 T_{ik} は偏差応力 τ_{ik} と p に分割でき、

$$T_{aik} = -p_a \delta_{ik} + \tau_{aik} \quad (17)$$

$$T_{sik} = -p_s \delta_{ik} + \tau_{sik} \quad (18)$$

となる。ここで、 δ_{ik} はクロネッカーのデルタである。固相に対する応力と変形速度の関係、いわゆる力学的構成方程式についていくつか提案されている。しかし固気二相流では大体乱流であるから、このようなレベルの応力はレイノルズ応力に比べて一般に無視化となる。

4.3 圧 力

圧力については粘性流体でも議論のあるところである。圧縮性流体では p の外に熱力学的圧力 p_T があり、通常

$$p_T = p \quad (19)$$

と仮定される。固気系では気流は非圧縮流れとしても、熱力学的圧力は重要である。これについて Rudinger の考え方⁶⁾を紹介しよう。固気混相体を固体粒子と気体分子からなる混合気体と考える。このような固体粒子からなる“気体”の分子量 M_s は粒径を d として

$$M_s = \frac{\pi d^3 \rho_s}{6 m_H} \quad (20)$$

と置ける。ここで、 m_H は水素原子の質量である。気体の分子量を M_a とすれば、混合気体の圧力 p_{Tm} と気相の分圧 p_{Ta} の比は

$$\frac{p_{Ta}}{p_{Tm}} = \frac{(1-\chi)/M_a}{\chi/M_s + (1-\chi)/M_a} = \left(1 + \frac{\chi}{1-\chi} M_a \frac{6 m_H}{\pi d^3 \rho_s} \right)^{-1} \quad (21)$$

ここで、 χ は固相の質量濃度で体積濃度と次の関係がある。

$$\chi = \frac{c \rho_a}{\rho_m} \quad (22)$$

ロシュミット数を L とすれば $\rho_a = m_H M_a L$ であるから、式(21)は d について

$$d^3 = 6 \frac{\chi \rho_a}{\pi L (1-\chi) \rho_s} \left(\frac{p_{Ta}}{p_{Tm} - p_{Ta}} \right) \quad (23)$$

となる。 $p_{Ts}/p_{Tm} \geq 0.01$ とするには、極端な密度比 ρ_s/ρ_a や質量濃度に対してさえ、 $d < 10^{-2} \mu\text{m}$ であることが示される。これは凝縮核と同程度の大きさである。このことは固体粒子の熱運動による熱力学的圧力への寄与 p_{Ts} は無視してよいことを示している。したがって、

$$p_{Tm} = p_{Ta} = p_a \quad (24)$$

と置ける。以下、単に圧力といい、 p を改めて混合体の圧力とすれば

$$p = (1-c)p_a + cp_s \quad (25)$$

となる。Drew⁷⁾によれば、速度《音速のとき、各相の

界面圧力はその内部圧力に等しく、固気系のように表面張力がない場合、両相の界面圧は互いに等しい。粒子間接触があれば、 p_c を接触による粒子間圧力として

$$p_s = p_a + p_c \quad (26)$$

と置ける。低濃度の場合、 p_c は無視できるので、このとき、

$$p_s = p_a = p \quad (27)$$

となる。

4.4 相互作用力

相互作用力 f_i は個々の粒子表面に作用する気相による応力やその他の運動量輸送現象を積分し、時間空間平均したものである。原理的には計算可能であるが、実際には極めて困難である。そこでモデルが使われる。実際の粒子まわりの流れをいくつかの簡単な流れの重ね合わせとみなし、個々の流れから求められる力を加え合わせて f_i がモデル化される。抗力、揚力、仮想質量力、バセット力、圧力差による力等など挙げられている。これらは粒子形状、運動状態、まわりの流れ等によって変化する。例えば、抗力は球粒子について Stokes 則、Newton 抗力、自転がある場合の Faxén 則があり、揚力には Magnus 効果、Saffman 揚力、Ho-Leal 揚力などがある。仮想質量力は形状によって運動状態によっても異なる。実際の流れに最もふさわしいモデルを選ぶことが重要である。モデル化の理論的検討はまだ十分とはいえない。有理力学 (rational mechanics) の手法によって関数形の検討がなされているが、どのような要素を考慮するかはわれわれの判断であり、また最終的に実験によって係数を確定せねばならない。

4.5 低濃度一次元定常流

低濃度の定常で断面積一定の x 方向の一次元流れによって、オイラーの方法を検討してみよう。次のように置ける。

$$\rho_a(1-c)v_a = \rho_a U_a = G_a/A = \alpha = \text{一定} \quad (28)$$

$$\rho_s c v_s = G_s/A = \beta = \text{一定} \quad (29)$$

$$f_a = -f_s \quad (30)$$

ここで、 U_a は見かけの空気速度である。低濃度では

$$1-c \approx 1 \quad (31)$$

であるので、

$$v_a \approx U_a \quad (32)$$

であり、運動方程式は

$$\alpha \frac{dU_a}{dx} = -\frac{dp}{dx} + \frac{d}{dx} \tau_a + \rho_a g \sin \theta - f_s \quad (33)$$

$$\beta \frac{dv_s}{dx} = \frac{d}{dx} c \tau_s + \rho_s c g \sin \theta + f_s \quad (34)$$

混合体の式は

$$-\frac{dp}{dx} = \left(\alpha \frac{dU_a}{dx} + \beta \frac{dv_s}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \{ (1-c) \tau_a + c \tau_s \} - \rho g \sin \theta \quad (35)$$

ここで、 θ は管軸と水平のなす角である。上式を x で積分すると管軸に沿う圧力損失が得られ、その内訳は加速損失、摩擦損失、位置エネルギーの変化である。気流が非圧縮流れ ($\rho_a = \text{一定}$) と見なされれば

$$U_a = \text{一定} \quad (36)$$

である。空気流は速度か圧力のいずれかを指定できる。通常、空気速度を指定して必要な圧力が求められる。そこで、 f_s をすべり速度 $v_a - v_s$ の適当な関数と置き、 τ_s をダルシー・ワイスバッハの形で表現し、式(34)を v_s について解き、これを式(33)あるいは式(35)に代入して必要な圧力を計算する。これが最も簡単な場合といえる。ただし、 τ_a は固相の影響を受けないとし、 τ_s についても τ_a と同じ形で纏められた実験式が使われる。これは定速区間の圧力損失を式(1)のように置くと、気相と固相の圧力損失は互いに独立と考えることと同じである。

非圧縮流れが仮定できない場合は状態方程式とエネルギー式が必要になる。通常、熱的過程の力学過程への影響は小さいので、状態変化についての仮定がなされ、エネルギー式は使用されない。

4.6 乱流の計算

4.6.1 平均流の式

前節の計算は事実上乱流の平均流に対するもので、 τ_a や τ_s は大部分レイノルズ応力によっている。計算の精密化の一つの方向は3次元流れへの拡張である。乱流計算は現在のところ統計理論に基づいた乱流モデルの利用が合理的である。定常低濃度流れに対する両相の平均流の連続の式とレイノルズの式は

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \rho_a v_{ak} = 0 \quad (37)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \rho_a v_{ai} v_{ak} = \frac{\partial}{\partial x_k} (T_{aik} - \rho_a \overline{v_{ai}' v_{ak}'}) + \rho_a g_i + f_{ai} \quad (38)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \rho_s (c v_{sk} + \overline{c' v_{sk}'}) = 0 \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_k} \rho c v_{si} v_{sk} = & \\ - \rho_s \frac{\partial}{\partial x_k} (\overline{c' v_{si}' v_{sk}'} + \overline{c' v_{sk}' v_{si}'} + \overline{c' v_{si}' v_{sk}'}) & \\ + \rho_s c g_i - f_{ai} & \end{aligned} \quad (40)$$

で与えられる。ここで、()' は () の乱流変動量、 $\overline{(\quad)}$ は変動量の積の平均（以下相関と呼ぶ）を示す。その他の記号は平均値を意味するとする。なお、固相の T_{sik} と 3 重相関 $\overline{c' v_{si}' v_{sk}'}$ は無視する。

4.6.2 乱流モデル

式系(38)~(40)には変動量の $\overline{v_{ai}' v_{ak}'}$ 等の相関が少なくとも18個以上に新たに未知数として加わっている。これらに対する方程式を誘導すれば、それらの式に更に新たに高次の相関が現れ方程式の数は常に不足する。一般に、高次の相関を考慮すれば、流れの詳細が明らかになるが、式系は複雑になる。いずれにせよレイノルズの式の相関を求めるにはどの段階かで何等かの仮定を導入し式系を閉じる必要がある。一般に速度の二重相関はブジネスク形が粒子拡散はフィック形が仮定される。

$$-\rho_a \overline{v_{ai}' v_{ak}'} = \mu_t \left(\frac{\partial v_{ai}}{\partial x_k} + \frac{\partial v_{ak}}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} \delta_{ik} \rho_a k \quad (41)$$

$$-\overline{c' v_{sk}'} = D_s \frac{\partial c}{\partial x_k} \quad (42)$$

等である。ここで、 μ_t は渦粘度、 D_s は乱流拡散係数、 k は乱流の運動エネルギーである。一般にこれらの係数を求めるとき、代数式で与えるもの（微分方程式を使用しない）を 0 方程式モデル、一つの微分方程式を使用するものを 1 方程式モデル等という。

a) 気相の乱流モデル

渦粘度は密度、速度及び長さの積と同じ次元を持つので、プラントルはガスの分子粘度と類似に μ_t を乱れの代表速度 v' 、代表長さ l' を使って

$$\mu_t \sim \rho_a v' l' \quad (43)$$

と置き、 l' を混合長と呼んだ。乱流モデルの多くは v' や l' をどのように、いかに一般的に与えるかということに大きな関心が払われている。

Julian^らは空気輸送における摩擦損失を計算するため初めて渦動粘度のモデルを提案した。擬ガスとしての扱いで、カルマン定数を混合比 ($=G_s/G_a$) の関数として修正した。Michaelides⁵⁾ は密度が変化する擬ガスとしこれに対して 0 方程式モデルを提案した。0 方程式モデルは計算は簡単であるが精度と適用範囲が限定されるという問題がある。

乱流モデルとして 2 方程式モデルがよく使用されている。 μ_t は k と乱流エネルギーの散逸率 ε を使って

$$\mu_t \sim \rho_a k^2 / \varepsilon \quad (44)$$

と置かれる。ここで

$$k = \frac{1}{2} \overline{v_{ai}' v_{ai}'} \quad \varepsilon \sim \frac{k^{3/2}}{l'} \quad (45)$$

である。このモデルでは k と ε に対してそれぞれ輸送方程式を使用する。 k の輸送方程式は一般に次式で与えられる。

$$\frac{\partial}{\partial t} k + v_{ai} \frac{\partial k}{\partial x_i} = D_k + P_k - \varepsilon - \overline{v_{ai}' f_{ai}'} / \rho_a \quad (46)$$

ここで、 D_k は k の拡散項、 P_k は k の生成項といわれる。これらは更に k の関数としてモデル化される。最後の項が固相による直接の影響を示し、ソース項と呼ばれる。固相の作用として k の生成、散逸、輸送が考えられる。これらを考慮するため、 P_k や ε に含まれる係数を粒径や濃度の関数として経験係数で修正するものもある⁹⁾。ソース項に対してもさまざまなモデルが提案されている。Chen^ら¹⁰⁾ のモデルを紹介しよう。 f_{ai} として次式を使用する。

$$f_{ak} = \frac{1}{t^*} (1 + 0.15 R_{ep}^{0.687}) \rho_s c (v_{sk} - v_{ak}) \quad (47)$$

ここで、 ν を気体の動粘度とすれば

$$R_{ep} = |v_{ak} - v_{sk}| d / \nu, \quad t^* = d^2 \rho_s / 18 \rho_a \nu \quad (48)$$

である。そして粒子のため気相の ε が増加するという観点からソース項を

$$\begin{aligned} -\overline{v_{ai}' f_{ak}'} = & \frac{\rho_s c' v_{ai}'}{\rho_a t^*} (1 + 0.15 R_{ep}^{0.687}) (v_{sk} - v_{ak}) \\ & - \frac{2k}{t^*} \frac{c \rho_s}{\rho_a} \left\{ 1 - \exp \left(-0.5 \frac{t^* \varepsilon}{k} \right) \right\} \end{aligned} \quad (49)$$

と与えた。ここで、 D_k を乱流拡散係数として

$$-\overline{c' v_{ak}'} = D_k \frac{\partial c}{\partial x_k} \quad (50)$$

を置く。そして ε に対する式として

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon + v_{ak} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} = D_\varepsilon + (c_1 P_k - c_2 \varepsilon) \frac{\varepsilon}{k} - 2 \frac{c \rho_s}{\rho_a} \frac{\varepsilon}{t^*} \quad (51)$$

を与えている。固相は k を増加させる作用もありうるが、このモデルでは説明できない。流れの状況に応じて両方の効果が考慮されるような、より一般的なモデルの研究は今後の大きな課題といえよう。

b) 固相の乱流モデル

Shih^ら¹¹⁾ は高次のモデルを検討しているが、ここでは前述の Chen^ら の 0 方程式モデルを紹介しておく。

$$\begin{aligned} \overline{v_{si}' v_{sh}'} = & -\nu_s \left(\frac{\partial v_{sh}}{\partial x_i} + \frac{\partial v_{si}}{\partial x_h} \right) \\ & + \frac{2}{3} \delta_{ih} \left(-\frac{1}{2} \overline{v_{si}' v_{si}'} + \nu_s \frac{\partial v_{si}}{\partial x_i} \right) \end{aligned} \quad (52)$$

ここで、 ν_s は固相の渦動粘度であり、 $\nu_t = \mu_t / \rho_a$ とすれば

$$\nu_s / \nu_t = 1 / (1 + t^* / \tau_s) \quad (53)$$

とする。 τ_s は乱れの巨視時間尺度で $0.125k/\varepsilon$ で与える。また、式(42)、(50)の拡散係数は S_{cs} 、 S_{ct} をそれぞれ乱流シュミット数として

$$D_s = \nu_s / S_{cs}, \quad D_t = \nu_t / S_{ct} \quad (54)$$

である。乱流シュミット数は経験値を使用する。

5. ラグランジュの方法

オイラーの方法の問題点は精度の要求に対応し難い点にあるといえる。特に、空気輸送では濃度の変化が大きく、オイラーの方法によって、高精度を期待するのは困難である。空気輸送のさまざまな局面に対応できるようなモデルは極めて複雑になると思われる。ラグランジュの方法は気流中の個々の粒子の運動を直接追跡するものである。計算機の高速化によって可能となった方法である。気体の流れはオイラー的に扱われるが、拡散問題と異なり、粒子が気流に与える影響を計算することが最も重要となる。

5.1 粒子の運動方程式

個々の粒子の運動はニュートンの方程式で与えられる。

$$m \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \int_S t_{ik} n_k dS + \int_V \rho_p g_i dV \quad (55)$$

ここで、 S は粒子の表面積、 V はその体積、 n_k は面素の外向き法線である。 t_{ik} は粒子表面に作用する気流の応力である。 D_{ik} を表面での変形速度、 μ を気体の粘度とすれば

$$\begin{aligned} t_{ik} = & -p \delta_{ik} + \tau_{ik} \\ = & -p \delta_{ik} + 2\mu D_{ik} \end{aligned} \quad (56)$$

である。 t_{ik} は式(5)の T_{aik} と異なり粒子存在の影響を受けない単相流としての値である。気流が粒子から受ける影響は粒子での境界条件を通してである。粒子の回転もありうるので、角運動量の保存則も関係する。それらは次のようになる。

$$I_1 \frac{d\Omega_1}{dt} + \Omega_2 \Omega_3 (I_3 - I_2) = M_1 \quad (57)$$

$$I_2 \frac{d\Omega_2}{dt} + \Omega_3 \Omega_1 (I_1 - I_3) = M_2 \quad (58)$$

$$I_3 \frac{d\Omega_3}{dt} + \Omega_1 \Omega_2 (I_2 - I_1) = M_3 \quad (59)$$

ここで、 I_i : 粒子の主慣性モーメント、 Ω_i : 粒子の慣性主軸に関する回転速度成分、 M_i : 粒子の慣性主軸まわりに作用する外力のモーメントで表面に作用する気流の応力による。個々の粒子について、これらの式を気流の式系と連成させて解くことは原理的には可能であるが、実際の計算は困難である。したがって、粒子に作用する流体力については何等かのモデル化が必要になる。これについては4.4節と同じことがいえる。

5.2 固気相互作用の計算

粒子表面に作用する流体力は、気体の力学的構成方程式が粒子と独立に与えられるという意味で、粒子の影響を直接的には含まない。粒子の気流に対する影響は単相流の気流の式を粒子という移動境界を多数含んだ流れ場に対して解くことによって明らかにされる。実際の計算では流体力はモデル化され、流れ場を計算セルに分割し、粒子をソース項として扱いセル毎に解くことによって粒子の影響が求められる。最もよく使われているのが、Croweら¹²⁾によって提案されたPSI-Cell (Particle Source in Cell) モデルである。このモデルは計算時間が大きくなる。最近、沈ら¹³⁾はこれを改良したPOS (Particle on Section) モデルを提案している。

5.3 粒子間衝突

従来の固気二相流の数値シミュレーションでは粒子間衝突を無視することが多い。それは粒子間相互作用を考慮することによって計算時間が大幅に増大するからである。その場合、水平流れにおける粒子浮遊維持の原因として粒子と壁面との衝突モデルに大きな関心が払われてきた。しかし、粒子間衝突は高濃度の場合、流動状態に大きな影響を及ぼすため無視するのは合理的でない。粒子間衝突は粒子の流動様式や圧力損失に大きな影響を与えると考えられる。このような計算として、粒子間衝突を影響領域という概念を用いて時間ステップ毎の粒子間距離によって衝突判定したもの¹⁴⁾がある。田代ら^{15,16)}は粒子間衝突を確率的に処理するモデルを提案し、水平及び鉛直で計算し、粒子間衝突が粒子の浮遊や分散の一因になりうることを示した。田中ら¹⁷⁾は希薄気体力学で用いられる粒子運動と粒子間衝突の分離手法を使って鉛直管内の十分発達した流れを計算している。これらの方法はすべての粒子を対象にするので、粒子数が増すと計算時間が大幅に増大することになり、現状では何らかの工

夫をしない限り実際に関心のある流れに対応することは困難である。

希薄気体の分野では Bird¹⁸⁾によって DSMC (Direct Simulation Monte Carlo method) 法によるシミュレーション法が提案されている。モンテカルロ法は決定論的な問題を乱数を使って処理する方法であるが、これは固気二相流にも使われてきた。DSMC 法の基本的考え方は、すべての粒子運動を取り扱うのではなく、実際の粒子数に比べて少数の標本粒子の運動を追跡し、予め与えられた衝突確率を基にしてモンテカルロ法によって粒子間衝突を考慮するというものである。したがって、この方法を応用すれば計算時間を大幅に軽減できることになる。田中ら¹⁹⁾はこれを鉛直管の流れに応用した。この方法の固気二相流への応用は更に十分な研究が必要であると思われる。

水平管では粗大粒子の浮遊機構や壁面との衝突について問題が残っている。

6. 統計力学の方法

6.1 統計力学の立場

気体の分子運動論は気体を構成する個々の分子の運動を対象にする。力と初期条件を与えてその運動方程式を解くとすれば、初期条件は未知であり、また、不規則でもある。特定の粒子の運動を厳密に追跡することは一般に不可能である。我々が必要とするのは粒子の相互作用による平均的、全体的な挙動である。そこで、確率の法則と統計的手法が取り入れられる。ラグランジュの方法はニュートンの運動方程式を基本にして、初期条件や計算過程に確率の考えを導入し、結果を統計処理して運動の平均的状態を求めるものであった。これに対して統計力学の方法は与えられた巨視的条件下で可能な運動状態の確率を支配する式、ボルツマンの輸送方程式、を解くことによって求めるものである。

この考えは固体粒子群の運動解析にも適用できる。固体粒子の場合基本的には非弾性、変動速度とその平均速度（粒子の場の速度）は同じ程度という点に分子運動との差異がある。固気二相流は多数の固体粒子を含み、非常に多くの力学的自由度をもつ系であるが、通常、輸送量、圧力、濃度などの少ない量を使ってその状態が記述される。このように粗く指定された状態を巨視状態という。これに対して、可能な限り精密に指定できる力学的状態を微視状態という。巨視的にみれば平衡な状態も、微視的にはどの状態にあるか不明で、無数の微視状態のありうる確率が考えられるだけというのが統計力学の立場である²⁰⁾。

6.2 ボルツマンの輸送方程式

時刻 t で座標 $\mathbf{x}$ を中心とする体積要素 $d\mathbf{x}$ 内の全粒子のうち、その速度が $\boldsymbol{\xi}$ と $\boldsymbol{\xi}+d\boldsymbol{\xi}$ の間の値をもつ粒子のありうべき個数は

$$f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t) d\mathbf{x} d\boldsymbol{\xi}$$

で与えられる。 f を粒子の速度分布関数という。粒子の数密度 n は

$$n = \int f d\boldsymbol{\xi} \quad (60)$$

である。よって、 $\mathbf{x}, t$ における平均粒子速度 $\boldsymbol{\xi}_0$ は

$$n\boldsymbol{\xi}_0 = \int \boldsymbol{\xi} f d\boldsymbol{\xi} \quad (61)$$

となり、これがオイラーの方法での粒子速度 $\mathbf{v}_s$ に対応する。一般に粒子のある量 ϕ の平均値 $\bar{\phi}$ は

$$n\bar{\phi} = \int \phi f d\boldsymbol{\xi} \quad (62)$$

で与えられる。また、

$$\bar{\boldsymbol{\xi}} = \boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}_0 \quad (63)$$

を粒子の固有速度という。よって、明らかに

$$\bar{\bar{\boldsymbol{\xi}}} = 0 \quad (64)$$

粒子が衝突相手と衝突している間の時間を衝突時間、一つの粒子の一つの衝突から次の衝突までの間の時間を自由時間という。このとき次式の時間 Δt

$$\text{平均自由時間} \gg \Delta t \gg \text{平均衝突時間} \quad (65)$$

が存在し、 Δt 程度の時間経過すると、前の衝突は後の衝突に影響しないと仮定される。多数の粒子が多数の衝突相手によって散乱され、あるいは衝突したりするので、その影響はすぐに混沌のなかに埋まってしまうと考えるのである。

粒子の微視状態は $\mathbf{x}$ と $\boldsymbol{\xi}$ で規定される。 $\mathbf{x}$ と $\boldsymbol{\xi}$ からなる空間を位相空間といい、その空間点を位相点という。各位相点は一つの微視状態に対応する。位相空間における速度分布関数の時間的変化を定める式は普通、ボルツマンの輸送方程式と呼ばれ、次式で表される。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \nabla f + \nabla \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{F} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \quad (66)$$

ここで、 $\mathbf{F}$ は粒子に作用する単位質量当りの外力である。これは f の時間変化 $\partial f / \partial t$ がドリフト（流れ）による変化率 $-(\boldsymbol{\xi} \cdot \nabla f + \nabla \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{F} f)$ と衝突による変化率 $(\partial f / \partial t)_c$ の和に等しいことを示す。衝突項の形は (66) の仮定のもと直観的に求められる。 $\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2$ なる速度の2個の粒子が衝突して、 $\boldsymbol{\xi}_1', \boldsymbol{\xi}_2'$ となる確率 $\phi(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2; \boldsymbol{\xi}_1', \boldsymbol{\xi}_2')$ を使って

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = & -\iint \phi(\xi, \xi_2; \xi_1', \xi_2') f(\xi) f(\xi_2) d\xi_2 \xi_1' d\xi_2' \\ & + \iint \phi(\xi_1', \xi_2'; \xi, \xi_2) f(\xi_1') f(\xi_2') d\xi_1' d\xi_2' d\xi_2 \end{aligned} \quad (67)$$

と表す。衝突によって、粒子数は変わらないとすれば、(発生、消滅等がない)

$$\int \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c d\xi = 0 \quad (68)$$

が成り立つ。 f_0 を平衡状態の分布関数とすれば、平衡状態からあまり離れていない場合、次のように置ける。

$$f = f_0 + g \quad (69)$$

ずれ g は小さいと仮定でき、式を線形化できる。さらに、衝突項を

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (70)$$

と置く方法がある (BGK モデル)。 τ は定数で平衡状態への回復の速さを表す時間で平均自由時間の程度である。粒子の回転を考慮する場合は外部トルクによる f の変化を考慮する必要がある。更に、熱的要因による f の変化も考慮しなければならない場合もありうる。一方、右辺についても、他に f を変化させるものがあれば、それらはソース項として含められる。

F には粒子に作用する流体力、衝突による力、体積力等が考えられる。これらを正確に評価するのは困難なので、やはり何等かのモデル化が必要になる。そして、気流の式に対する粒子の影響、乱流の影響等の考え方はラグランジュの方法の場合と同様である。

6.3 計 算 法

ボルツマン方程式の固気二相流への応用は Culik²¹⁾ と Pai²²⁾ によって提案された。この方程式を使って、Lourenco ら²³⁾ は近似因子法を用いて式を離散化し、衝突項に緩和近似 BGK モデルを使い、粗大粒子の水平 2 次元流路内の固気二相流を計算している。粒子の乱流への影響は Nee-Kovaszny の 1 方程式モデルを使用している。3 次元の管内流への応用が期待される。また、Wang ら²⁴⁾ は固液二相流の二次元流れについて、衝突項を無視した計算を行っている。

ボルツマン方程式の衝突項の計算は非常に複雑で時間を要する。そこで、この式と等価な結果を与えるものとして分子運動に基づく DSMC 法が Bird¹⁵⁾ によって提案された。DSMC 法は時間的、空間的に離散化されているので、DSMC 法によって求められた数値解は本来ボルツマン方程式の解ではなく、それはボルツマン方程

式の解を時間的、空間的に離散化したものに対応していると考えられる。Kitron ら²⁵⁾ はこの方法を固気二相流に応用して計算を行っている。

7. む す び

浮遊輸送を対象として空気輸送における最近の研究動向について述べた。新しい手法が導入され、これらによって固気二相流の理解が更に深まるといえる。空気輸送の設計に対するこれらの新しい方法の寄与を考えてみると、まだ直接的には応えられていないように思う。例えば、圧力損失の相関に対する指針はなお不明確のままである。いろいろな方向に展開が可能のようであるが、いずれもまだ初期の段階にあるようで、今後ますますの研究が期待される。

最後に著者ら自身十分理解してないところが多々あり誤解している部分があると思うがご容赦願いたい。また参考文献も完全に網羅していないことをお断りしておく。

参 考 文 献

- 1) Julian, F. M. and Dulker, A. E., An eddy viscosity model for friction in gas-solids flow, AIChE J. Vol. 11, No. 5, pp. 853-858 (1965).
- 2) リープマン, ロシユコ (玉田訳): 気体力学, 吉岡書店 (1960).
- 3) 森岡茂樹, 固気二相流のモデル化について, ながれ, 3-4, pp. 318-326 (1984).
- 4) 片岡勲, 気液二相流のモデリングと基礎方程式, 混相流, 4-4, pp. 275-283 (1990), 同 5-1, pp. 3-21 (1991).
- 5) Drew, D. A., Averaged field equations for two-phase media, Studies in Applied Mathematics, Vol. L, No. 2, pp. 133-166 (1971).
- 6) Rudinger, G., Handbook of powder technology, Vol. 2, fundamentals of gas-Particle flow, Elsevier (1980).
- 7) Drew, D. A., Two-Phase Flows: Mathematical modeling of two-phase flow, Ann. Rev. Fluid Mech., Vol. 15, pp. 261-291 (1983).
- 8) Michaelides, E. E., A model for the flow of solid particles in gases, Int. J. Multiphase Flow Vol. 10, No. 1, pp. 61-77 (1984).
- 9) Danon, H., Wolfshtein, M. and Hetsroni, G., Numerical calculations of two-phase turbulent round jet, Int. J. Multiphase Flow, Vol. 3, No. 2, pp. 223-234 (1977).

- 10) Chen, C. P. and Wood, P. E., A turbulence closure model for dilute gas particle flow, Can. J. Chem. Engng Vol. 63, pp. 349-360 (1985).
- 11) Shih, T. S. and Lumley, J. L., Second order modeling of particle dispersion in a turbulent flow, J. Fluid Mech. Vol. 163, pp. 349-363 (1986).
- 12) Crowe, C. T., Sharma, M. P. and Stock, D. E., The particle-source-in cell (PSI-cell model for gas-droplet flows, J. Fluid Engng, Vol. 99, pp. 325-332 (1977).
- 13) 沈, 辻, 森川, 水平チャンネル内固気二相流の数値シミュレーション (粒子ソース項のモデリングおよび反発モデルの改良), 機論, 54-508, B, pp. 3424-3431 (1988).
- 14) 富田, 沈, 水平流れにおける空気輸送の数値実験, 機論, 52-474, B, pp. 790794 (1986).
- 15) 田代, 富田, 管内固気二相流の数値実験 (第一報), 機論, 56-526, B, pp. 1611-1614 (1990).
- 16) 田代, 富田, 管内固気二相流の数値実験 (第二報), 機論, 56-526, B, pp. 1615-1618 (1990).
- 17) 田中, 問野, 辻, 鉛直管内固気二相流の数値シミュレーション粒子間衝突の影響について, 機論, 56-531, B, pp. 3210-3216 (1990).
- 18) Bird, G. A., Molecular Gas Dynamics, Clarendon Press, Oxford (1976).
- 19) Tanaka, T., Kiribayashi K. and Tsuji, Y., Monte carlo Simulation of gas-solid flow in vertical pipe or channel, Proceeding of The International Conference on Multiphase Flow '91-Tsukuba, Japan, pp. 439-442 (1991).
- 20) Chapman, S. and T. G. Cowling, The mathematical theory of non-uniform gases, Cambridge University Press (1970).
- 21) Culik, F., Boltzmann Equation applied to a problem of two-phase flow, Phys. Fluids Vol. 7, pp. 1898-1904 (1964).
- 22) Pai, S. I., Fundamental equations of a mixture of a gas and small spherical solid particles from simple kinetic theory, Revue Roum. Sci. Tech. Mec. Appl., Vol. 19, No. 4, pp. 605-621 (1974).
- 23) Lourenco, L. M., A kinetic model for a gas-particle suspension flow in a horizontal duct and its numerical implementation, Ph. D. Thesis Institut von Karman de Dynamique des Fluides (1982).
- 24) Wang, G. O. and Ni, J. R., THE KINETIC THEORY FOR DILUTE SOLID / LIQUID TWO-PHASE FLOW, Int. J. Multiphase Flow, Vol. 17, No. 2, pp. 273-281 (1991).
- 25) Kitron, A., Elperin, T. and Tamir, A., MONTE CARLO SIMULATION OF GAS-SOLIDS SUSPENSION FLOWS IN IMPINGING STREAMS REACTORS, Int. J. Multiphase Flow Vol. 16, No. 1, pp. 1-17 (1990).



カスケードインパクトのデータ処理

吉 田 英 人
Hideto Yoshida

緒 言

粉じん気流をノズルから吹出し、平板に衝突させると、おおよそある粒径より粗大な粒子は平板に衝突して付着し、細かい粒子は気流と共に衝突することなくそれてしまう。したがって、この分級粒径 (cut size) を順次小さくしたノズルと平板よりなる幾組かのインパクトを直列に重ねて (カスケードに) 使用すれば粒径分布を求めることができる。しかもこの分級径がちょうど $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲に入るので大気塵や工場排ガスの粒径測定用に適しており、国内及び外国において数種類の型式が市販されている。衝突板上の粒子を顕微鏡によって計数して粒度分布を求めることもあるが、各段上の粒子重量を秤量する方法が主に用いられている。また最近では、粒子重量をピエゾ発振素子の周波数変化を利用して求め、粒度分布の情報を短時間に知ることができる型式も市販されている。しかし、多量に粒子を捕集すると、たとえ衝突板上に薄く真空グリース又はワセリン等の粘着剤をぬっていても再飛散を生じ、粒径分布が細かい方へずれて求まるので、ノズル吹出速度にもよるが各段は $5 \sim 50 \text{mg}$ 以下の粒子捕集量とすることが望ましい。

またノズル口径と吹出し速度は分級径から制限をうけるので、大流量を処理する場合にはノズルを並列に多数配置した形式 (アンダーセンインパクト) が利用されている。

ここでは単分散に近い粒子の粒度分布をアンダーセンインパクトを用いて測定する際の理論的誤差の程度を、通常的手法を用いた場合 (50%分離径によるデータ処理) と Tormy¹⁾ の変換を用いた場合とで比較検討したので解説する。インパクトで得られたデータの特性を正確に知る上からも重要であるから、ここで説明することにした。

1. 50%分離径によるデータ処理

円形インパクトの部分捕集効率 $\Delta\eta$ と慣性パラメータ ψ の関係は Ranz らの間隔比 $1 \sim 3$ の条件下の実験値を直線近似すると、次式で表わされる^{4,5)}。

$$\Delta\eta = 3.80 \sqrt{\psi} - 0.954 \quad (1)$$

50%分離径に対応する粒子慣性パラメータ ψ は式(1)より次式となる。

$$\sqrt{\psi} \Big|_{\Delta\eta=50\%} = \sqrt{\frac{C \rho_p \mu_i}{18 \mu D_c}} \cdot D_{p50} = 0.382 \quad (2)$$

上式で C はカニングガムの補正係数、 ρ_p は粒子密度、 μ は気体の粘性係数 ($\text{g/cm}\cdot\text{s}$)、 D_c はノズル径 (cm)、 u_i は第 i 段ノズル部での気体の速度 (cm/s) を表わす。またカニングガムの補正係数 C は次式で表わされる。

$$C = 1 + \frac{2.507 \mu}{D_{p50} \sqrt{g_c \rho_p}} \left\{ 1.23 + 0.41 \exp \left(-\frac{0.351 \sqrt{g_c \rho_p} D_{p50}}{\mu} \right) \right\} \quad (3)$$

上式で ρ は気体密度、 p_i はノズル部での圧力 (gw/cm^2) である。式(3)を式(2)に代入することにより次式を得る³⁾。

$$\frac{\rho_p \mu_i}{18 \mu D_c} \left\{ D_{p50}^2 + \frac{2.507 \mu D_{p50}}{\sqrt{g_c \rho_p}} \left[1.23 + 0.41 \exp \left(-\frac{0.351 \sqrt{g_c \rho_p} D_{p50}}{\mu} \right) \right] \right\} = 0.146 \quad (4)$$

* 広島大学工学部 化学工学教室
(〒724 東広島市鏡山一丁目4-1)
Tel. (0824) 22-7111 内3615

Table 1 インパクターの穴径及び穴数

ステージ番号	穴径 (mm)	穴数 (個)	$D_{p50}(\mu\text{m})$
0	1.2	800	12.1
1	1.2	400	8.5
2	0.9	400	5.7
3	0.7	400	3.9
4	0.5	400	2.5
5	0.35	400	1.25
6	0.25	400	0.76
7	0.25	200	0.52
L-1	0.25	110	0.33
L-2	0.25	80	0.22
L-3	0.25	80	0.13
L-4	0.25	110	0.06

上式を解くには試行法を必要とする。

第 i 段でのノズル部流速 u_i 、圧力 p_i とインパクターの入口部での圧力 p_0 、吸引流量 Q_0 との間には、定温条件を仮定すると次式の関係がある。

$$p_0 Q_0 = p_i \frac{\pi}{4} D_c^2 u_i n_i \quad (5)$$

ただし上式で n_i は第 i 段での孔数で表わす。

本報で検討したインパクター（東京ダイレック 株式会社、LP-20型）の各段の穴径、穴数を Table 1 に示す。また表中には、インパクター入口吸引流量 $Q_0=20(\text{l/min})$ 、粒子密度 $\rho_p=1(\text{g/cm}^3)$ 、最下段部絶対圧力 210mmHg の条件において、各段の50%分離径を式(4)、及び(5)を用いて計算した値も記してある。

ステージ0～7までは通常のアンダーセンインパクターと同じであり、分離径は第7段で $0.52\mu\text{m}$ となる。

L-1～L-4の4段が減圧段の部分に相当し、特に最下段では50%分離径が $0.06\mu\text{m}$ と $0.1\mu\text{m}$ 以下になっている。なおL-2段とL-3段では穴径及び穴数が同一なのに、50%分離径が異なっている。これはL-2段よりL-3段の方が圧力が低くなるため、式(3)で計算されるカニンガムの補正係数が大きくなることにより生じたものである。

圧損特性の結果を Fig. 1 に示す。図中で横軸はインパクター入口部の動圧に比例する量 ($\rho_0 Q_0^2$ で表示) を、縦軸は圧力損失 Δp を表わす。また0～5及び0～L4等はインパクター上段から5段まで及び上段からL4段（最下段）まで連結した状態を表わす。L-4段まで用いた場合、インパクター入口部での吸引流量 $Q_0=25(\text{l/min})$ の条件 ($\rho_0 Q_0^2 \approx 0.725$) で、圧損が 550mmHg 即ち絶対圧で約 0.27 気圧となっている。通常のインパクターでは最下段が約 0.5 気圧程度であり、減圧インパク

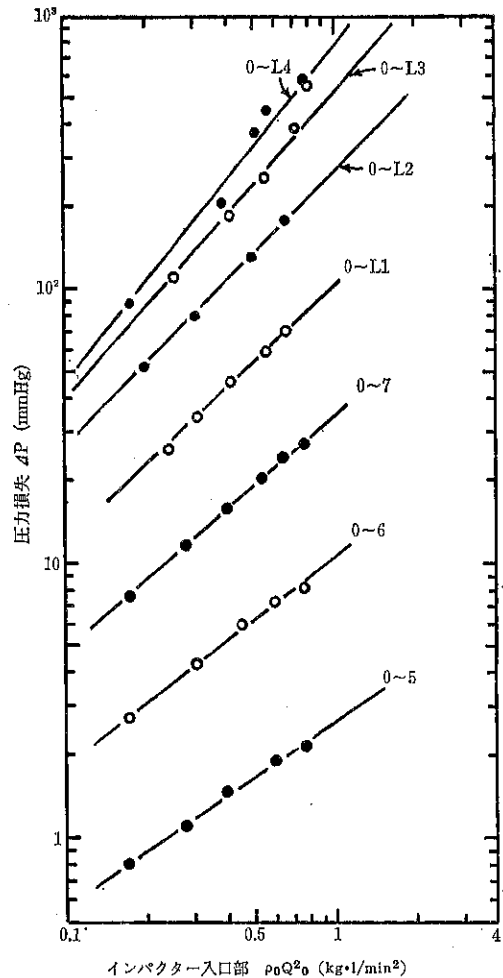


Fig. 1 減圧インパクターの圧損特性

ターが $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子まで捕集できるのは、最下段部でより減圧条件にしているためである。

2. Tomy の変換によるデータ処理

50%分離径を各段で計算し、各段で捕集された粉体の重量分率からインパクターへ入った粉塵の粒度分布を求めることができる。しかしながらこの手法では各段での部分捕集効率曲線が重なっている場合（即ちインパクターの第 i 段において部分捕集効率 $\Delta\eta=0\%$ に対応する粒子径が、下段である第 $(i+1)$ 段において $\Delta\eta=100\%$ に対応する粒子径より小さい場合）及び測定値に誤差がかなりある場合は必ずしも正しい粒度分布を求めることができない。

一方、Tomy の変換²⁾を利用すると、データ処理は複雑になるが、より正しい粒度分布を求めることができる。Tomy の変換については種々の解説があるが²⁾、こ

ここで簡単に説明する、インパクターの全段数を n 段とした場合、各段での重量分率は次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} \text{第1段} \quad \int_a^b k_1(D_p) f_1(D_p) dD_p &= g_1 = \frac{m_1}{m_0} \\ \text{第2段} \quad \int_a^b k_2(D_p) f_2(D_p) dD_p &= g_2 = \frac{m_2}{m_0} \\ \text{第} i \text{段} \quad \int_a^b k_i(D_p) f_i(D_p) dD_p &= g_i = \frac{m_i}{m_0} \\ \text{第} n \text{段} \quad \int_a^b k_n(D_p) f_n(D_p) dD_p &= g_n = \frac{m_n}{m_0} \end{aligned} \right\} (6)$$

上式で m_i は第 i 段における捕集粉塵量を、 m_0 は全捕集粉塵量である。又 $k_i(D_p)$ は第 i 段における特性関数で、この段での部分捕集効率を $\Delta\eta_i$ とすると次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} k_1(D_p) &= \Delta\eta_1 \\ k_2(D_p) &= (1 - \Delta\eta_1) \Delta\eta_2 \\ k_i(D_p) &= (1 - \Delta\eta_1)(1 - \Delta\eta_2) \cdots (1 - \Delta\eta_{i-1}) \Delta\eta_i \\ k_n(D_p) &= (1 - \Delta\eta_1)(1 - \Delta\eta_2) \cdots (1 - \Delta\eta_{n-1}) \Delta\eta_n \end{aligned} \right\} (7)$$

実際には、式(6)の積分下限及び積分上限を n 分割し、第 j 分割での粒径範囲を $D_{pj} \sim D_{pj+1}$ 、中位径を D_{pj}^* 、粒径差を $\Delta D_{pj} = (D_{pj+1} - D_{pj})$ とした場合に積分は次式で近似できる。

$$\left. \begin{aligned} &k_1(D_{p1}^*) f_1(D_{p1}^*) \Delta D_{p1} + k_1(D_{p2}^*) f_1(D_{p2}^*) \Delta D_{p2} \\ &\quad + \cdots + k_1(D_{pn}^*) f_1(D_{pn}^*) \Delta D_{pn} = \frac{m_1}{m_0} \\ &k_2(D_{p1}^*) f_2(D_{p1}^*) \Delta D_{p1} + k_2(D_{p2}^*) f_2(D_{p2}^*) \Delta D_{p2} \\ &\quad + \cdots + k_2(D_{pn}^*) f_2(D_{pn}^*) \Delta D_{pn} = \frac{m_2}{m_0} \\ &k_i(D_{p1}^*) f_i(D_{p1}^*) \Delta D_{p1} + k_i(D_{p2}^*) f_i(D_{p2}^*) \Delta D_{p2} \\ &\quad + \cdots + k_i(D_{pn}^*) f_i(D_{pn}^*) \Delta D_{pn} = \frac{m_i}{m_0} \\ &k_n(D_{p1}^*) f_n(D_{p1}^*) \Delta D_{p1} + k_n(D_{p2}^*) f_n(D_{p2}^*) \Delta D_{p2} \\ &\quad + \cdots + k_n(D_{pn}^*) f_n(D_{pn}^*) \Delta D_{pn} = \frac{m_n}{m_0} \end{aligned} \right\} (8)$$

上式で f_i は第 i 段で評価された、粒度分布であり解が収束すると次式を満足しなければならない。

$$f_1(D_p) = f_2(D_p) = \cdots = f_n(D_p) \quad (9)$$

式(8)を式(9)の条件を満足するまで解く必要があり、実際には適当な粒度分布関数 $f_i(D_p)$ を仮定した後、緩和法によるくり返し計算が必要になる。

なお式(8)の方程式を一回の操作で解くと、式(9)が満足されないで、通常は次式を用いて解く。

$$f_i^{(k+1)}(D_p) = \{1 - k_i(D_p)\} f_{i-1}^{(k)}(D_p) + r_i^{(k)} k_i(D_p) f_{i-1}^{(k)}(D_p) \quad (10)$$

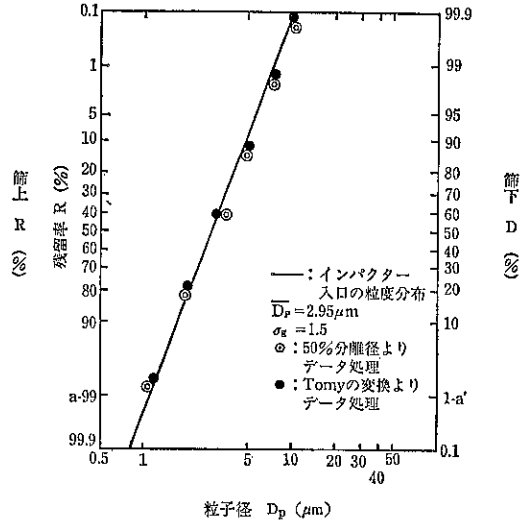


Fig. 2 インパクター入口粒径と測定される粒径の関係

ただし $r_i^{(k)}$ は次式で表わされる。

$$r_i^{(k)} = \frac{g_i}{\int_a^b k_i(D_p) f_{i-1}^{(k)}(D_p) dD_p} \quad (11)$$

式(10), (11)で i はインパクター段数を、 k はくり返し操作の回数を表わす。

Tomyの変換法の妥当性を検討するために、インパクター入口の粒度分布が既知の場合、どの程度の結果が得られるかを調べた。ただし、インパクター各段において粒子の再飛散や反発がないものと仮定して計算した。

Fig. 2 は対数正規分布に従う質量中位径 $\bar{D}_p = 2.95 \mu\text{m}$ 、幾何標準偏差 $\sigma_g = 1.5$ 、粒子密度 $\rho_p = 1 \text{ (g/cc)}$ の粒子がインパクターに入った場合、データ処理を50%分離径により行なったものと、Tomyの変換により行なったものと対比して示してある。インパクター流量は20 (l/min) であり、実線はインパクター入口粒度分布 (真の分布) を示している。なお Tomy の変換を用いた場合、初期の粒度分布を平均径 $\bar{D}_p = 4.5 \mu\text{m}$ 、 $\sigma_g = 1.35$ と仮定して計算した。50%分離径による手法及び Tomy の変換法の両者とも、実線で示したインパクター入口の粒度分布と良好に一致している。また Tomy の変換法を用いた場合、初期に仮定する粒度分布を種々に変化させても、ほぼ同一の最終解に収束した。

次にインパクター入口の粒度分布が単分散に近づくにつれて、どうなるかを検討した。インパクター入口の粒度分布が単分散に近づくとき、各段の部分捕集効率曲線が粒径に対して傾きをもち、理想分離となっていないため入口粒度分布が正確に推定できにくくなる。

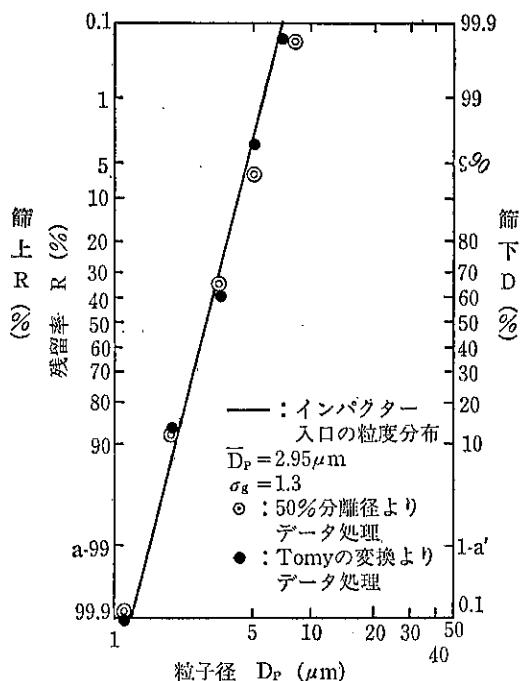


Fig. 3 インパクトター入口粒径と測定される粒径の関係

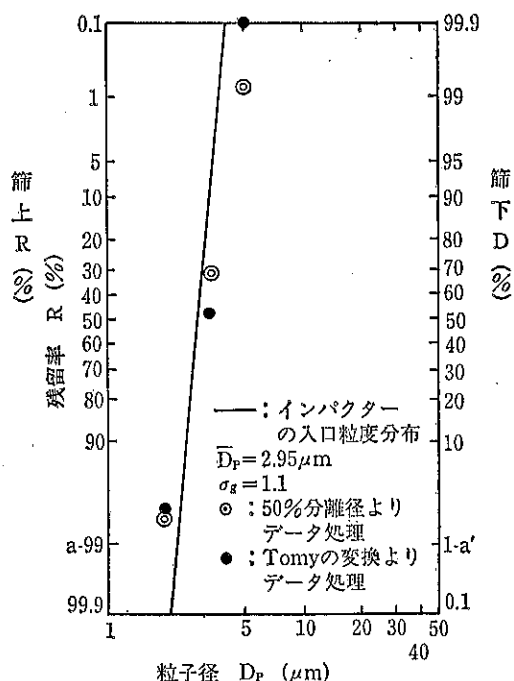


Fig. 5 インパクトター入口粒径と測定される粒径の関係

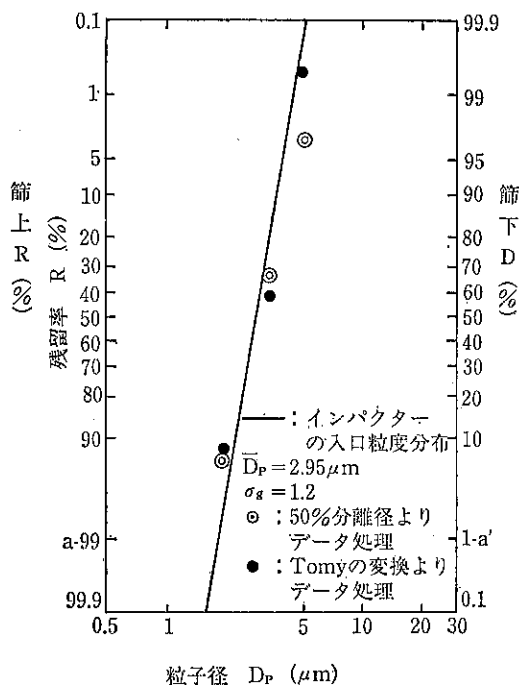


Fig. 4 インパクトター入口粒径と測定される粒径の関係

Fig. 3 は平均径は $2.95\mu\text{m}$ と同じであるが、 $\sigma_g = 1.3$ と変化した場合であり、この場合もほぼ正確に入口粒度分布が再現できることがわかる。Fig. 4 は σ_g がさら

に小さく 1.2 となった場合を、Fig. 5 は σ_g が 1.1 となった場合の結果である。 $\sigma_g = 1.1$ の場合、 50% 分離径によりデータ処理を行った場合の σ_g はインパクトター入口での σ_g の値より大きくなっている。しかしながら Tomy の変換を用いた方が 50% 分離径による手法よりも、入口粒度分布により近い値が推定できることを示している。

結 言

インパクトターを用いた場合のデータ処理法として、 50% 分離径による手法と Tomy の変換による手法とを比較検討した。その結果、インパクトター入口の粒度分布が単分散に近ざくと、真の粒度分布を推定できにくくなるが、Tomy の変換法を用いた方がより優れている。Tomy の変換法は 50% 分離径による手法よりも、データ処理操作が複雑となるが、今後利用することを検討する必要がある。

(謝辞) 本解説の執筆に対して、御助言を頂いた井伊谷 鋼一京都大学名誉教授に感謝の意を表します。

使 用 記 号

- a, b ; 式(6)の積分操作における最小粒径及び最大粒径 (μm)
- C ; カニングガムの補正係数 (—)

D_c ; ノズル口径 (cm)
 D_{p50} ; 50%分離限界粒子径 (cm)
 $\overline{D}_p$; 質量基準の中位径 (μm)
 f_i ; 第 i 段における質量基準の粒度分布関数 ($\%/ \mu\text{m}$)
 $g_c (=980)$; 重力換算係数 ($\text{g}\cdot\text{cm}/\text{gw}\cdot\text{s}^2$)
 $g_i (=m_i/m_0)$; 第 i 段における粉塵重量分率 (—)
 k_i ; 式(7)で定義される関数 (—)
 n_i ; 第 i 段におけるノズル穴数 (—)
 m_i, m_0 ; 第 i 段における捕集粉塵量及び全捕集粉塵量 (g)
 p_i, p_0 ; 第 i 段目ノズル出口及びカスケード入口の圧力 ($\text{g}\cdot\text{cm}/\text{gw}\cdot\text{s}^2$)
 Δp ; 圧力損失 (mmHg)
 Q_0 ; カスケード入口の気体流量 (cm^3/s)
 u_i ; 第 i 段目のノズル断面平均速度 (cm/s)
 ρ_p, ρ ; 粒子密度及び気体密度 (g/cm^3)

μ ; 気体粘性係数 ($\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$)
 $d\eta_i, d\eta$; 第 i 段における部分捕集効率及び部分捕集効率 (—)
 $\psi = \left(\frac{C_{\rho p} D_p^2 u_i}{18 \mu D_c} \right)$; 粒子慣性パラメータ (—)
 σ_g ; 対数正規分布における幾何標準偏差 (—)

引用文献

- 1) Tomy, S.; J. of Computational Physics, **18**, 188 (1975)
- 2) 東野, 高橋; 粉体工学会誌, **17**, **10**, 565 (1980)
- 3) 吉田, 増田, 井伊谷; 粉体工学会誌, **13**, **12**, 655 (1976)
- 4) 湯, 井伊谷; 化学工学, **33**, 1265 (1969)
- 5) 井伊谷, 湯, 牧野, 中野; 化学工学, **33**, 689 (1969)

特許一言メモ No. 128

——「ホイールインモーター」——

1回の充電で548 km 走れる4人乗りの電気自動車
東京電力で開発された。

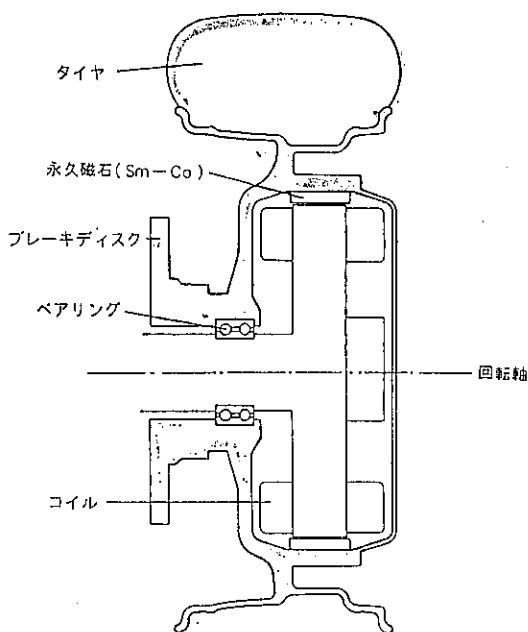
「IZA」と名付けられたこの試作車は、最高時速でも米国ゼネラルモーター社の160 kmを上回る176 kmを達成し、実用化へ一歩前進した。鉛電池よりエネルギー密度が30%も高いニッケル・カドミウム電池をのせ、それぞれの車輪に最大出力25 kWのモーターを内蔵するホイールインモーターによる直接駆動方式を採用、エネルギー消費は、同クラスのガソリン車の3分の1程度だという。これは東京電力が3年前につくったEV研究会のもとで開発され、車体は東京アールアンドデー社、駆動系は明電舎、電池系は日本電池が担当した。

(「発明」誌92年1月号70ページより)

このように、三社が各々の得意な分野を分担しあって一つの技術を完成させていく、こうした共同研究、共同開発の動きが活発になってきている。

ホソカワミクロン㈱でも近ごろは共同出願をすることも多くなった。いわゆるフュージョンさせることでより良い技術が創造される。ちなみに昭和47年(1972年)以降の特許・実用新案で他社と共同出願したのは全体の1割におよんでいる。

(特許室)



ホイールインモーターの断面図

乾燥操作の基礎理論 (I)

桐 栄 良 三*
Ryozo Toei

I. 総 論

乾燥操作は湿り材料に熱を加えて水分を気化蒸発させ、乾燥固体を得ることを目的とする単位操作の一つである。このため乾燥現象の解析を行う基礎理論と乾燥操作の実施のための装置工学を両輪とする「乾燥工学」が構成される。本文ではこのうち乾燥理論について述べることとする。

乾燥操作の対象となる湿り材料の状態は多種にわたり、その乾燥特性も極めて多様に及んでいる。従ってそれらの特質を統一的に把握するためには湿り材料に保有される水の特性と材料内の水および気化した水蒸気の移動機構ならびにそれに伴う熱移動と運動量移動の解析とがその基本となる。これらをまとめて Table 1 に示した。乾燥理論はこの表に基本をおいて展開されてきたが、今後も一層の発展が期待される。

本文はこの表の各主項目をとりあげて解説を進めることとする。

II. 非親水性材料の乾燥理論

1. 解析の基礎

(1.) 含まれる水の蒸気圧 p_v はその温度の飽和水蒸気圧 p_w に等しい。平衡含水率 $C_e=0$ である。

(2.) 材料内に水を保有する力は毛管吸引力(capillary suction force) p_c で

$$p_c = 2\sigma \cos \theta / r = \rho_w g h \quad (1)$$

で示される。ただし σ : 表面張力, θ : 毛細管壁面と水との接触角, r : 毛細管半径, ρ_w : 水の密度, g : 重力加速度, h : 水柱高さである。

(3.) Krischer モデルの考え方 Krischer¹⁾ が1938年に提示したもので、a. 空隙はその大きさに分布を持つ並列毛細管構造と考える。b. これらの毛細管は相互に

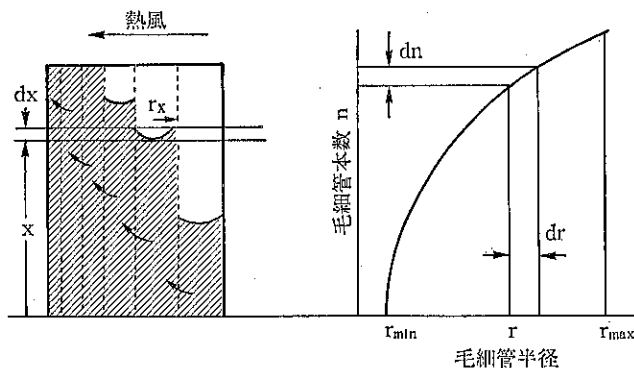


Fig. 1 含水空隙構造モデル (Krischer モデル)

京都大学名誉教授, 工学部化学工学科気付
(〒606-01 京都市左京区吉田本町)
Tel. 075-781-2903 (自宅)

Table 1 湿り材料内の水および

		水の種類	水の蒸気圧 p_v
湿り材料 (非均質材料)		表面付着水	$p_v = p_w$ ①
	非親水性材料 (非吸着性材料)	毛管水 { 索状水 懸吊水	$p_v = p_w$ (毛管半径 $> 5 \times 10^2 \text{Å}$)
			$p_v = p_w$ (毛管半径 $> 5 \times 10^2 \text{Å}$)
	親水性材料 (吸着性材料)	吸着水 { 微細毛管表面吸着水 微細毛管凝縮水	$p_v < p_w$ ④
			$p_v < p_w$ (毛管半径 $< 5 \times 10^2 \text{Å}$)
	微粒子凝集材料	オスモティック水⑤	$p_v = p_w$
(均質材料)			
凍結材料 (均質材料)	液滴・液膜	結合水 溶 液	$p_v = p_w$ (低濃度) $p_v < p_w$ (高濃度)
	凍結溶液 (非均質材料)	氷	$p_v = p_w$ (氷, 氷点降下)
	凍結固形材料	氷	

① p_w は水 (氷) の飽和蒸気圧 ② $p_v = 2\sigma \cos \theta / r$, σ : 水の表面張力, θ : 毛管壁と水の接触角, r : 毛管半径 ③ ψ : 関係湿度, T : 温度 ④ p_v と p_w の関係: Kelvin 式, $p_v/p_w = \exp(-2\sigma M_w / RT \rho_w r)$, M_w : 水のモル質量, R : ガス恒数 ρ_w : 水の質量 (常温で $r = 500 \text{Å}$ で $p_v/p_w = 0.98$) ⑤ $C = C_m k \psi / \{(1-\psi)(1-\psi + k\psi)\}$ C : 吸着量, C_m : 単層最大吸着量,

連通しており, 相互の水の移動には抵抗はない. c. 水の蒸発が材料表面から起きるときは太い毛細管 (保有力少) から順次脱水が進行し蒸発面の後退が起きる. d. 毛細管内の水の流れに対する曲折, 拡大縮小による抵抗係数を実験値から求めるが, 材料により一定の値とする. e. 毛細管の水は全量が乾燥表面に流出するとするものである. Fig. 1 に含水空隙構造モデルを示した. 我々はこの構造モデルを Krischer モデルと呼んで解析の基本としてきた.

(4.) 我々のモデルの考え方 1967年に最初に提示した桐榮・岡崎モデル²⁾は Krischer の空隙構造モデルの a. ~ c. によるが, d. 流路の抵抗係数は材料特性以外に含水率すなわち各毛細管の太さと分布にも影響されること. e. 流れる水には限界があり, それ以下の含水率

では水はその場で蒸発するとした. すなわち e. については毛管水は自由に移動できる索状水 (funicular 水) と粒子接点のまわりに表面張力により保持される楔状水 (wedge 水) と粒子表面の付着水 (surface 水) の和である懸吊水 (pendular 水) に分けられ, 後者は乾燥においてはその場で気化して材料層内を蒸気で移動するとした. d. については索状水の移動は毛細管の屈曲などによる抵抗を考えねばならないが, Kozeny は満水での流れでは抵抗係数を常数の5としており, Krischer は各材料について一定の値であるとした. 大谷³⁾はガラス球および砂の層において含水率の減少すなわちより細い毛管内の流れに対してはこの値は指数函数的に大きく増加するとし, 我々も同様の実験²⁰⁾から大きく増加することを認めているが, 含水率の低い時の値の測定は極めて

その移動特性

水の保有力	水の移動機構	材 料 例
界面張力	外部への蒸発	
平衡含水率なし 毛管吸引力 p_c ②	水の移動 (p_c の勾配, (全圧勾配))	非親水性粒子充填層, 多孔性材料
界面張力	蒸気の移動 (p_v の勾配, 分子拡散と Knudsen 拡散(全圧勾配))	
平衡含水率 $C_e = f(\psi, T)$ ③ 吸着力 吸着量 BET 式⑤ 他	吸着水分子の表面拡散 (吸着量の勾配) 蒸気の移動 (p_v の勾配, Knudsen 拡散(全圧勾配))	親水性多孔質材料 (活性炭, 活性アルミナ) 細胞材料 (木材, 食品)
毛管吸引力 p_c	水の移動 (毛管吸引力 p_c の勾配(全圧勾配))	
オスモティック吸引力 p_0 実験式 $p_0 = f(C)$ ⑦	水の移動(蒸発量=収縮量) (p_0 の勾配)	濾滓 (軽質炭酸石灰, 粘土, 顔料)
} 材料分子と水分子間結合力 平衡含水率をもつものあり	} 水の移動(蒸発量=収縮量) (濃度の勾配)	溶液, 高分子フィルム
	} 昇華蒸気の移動 (真空) (p_v の勾配, Knudsen 拡散)	飲料, 食品, 医薬品

k : 吸着質特性値, ψ : 関係湿度 ⑥ 微粒子が接触するまでの間, 粒子相互が接触後は粒子の大きさとか特性 (例えば吸着水, 水和水含有) により非親水性材料あるいは親水性材料の乾燥となる. ⑦ 実験式の例: $p_0 = \alpha \exp(-\beta C)$ C : 含水率 ⑧ 噴霧液滴中に微細粉を含む場合がある.

困難であり, 精度にも乏しい. 我々は後述するように乾燥実験の結果から空隙満水時のときの流れ抵抗を基準にとり含水率の減少に逆比例して増加すると近似できるとした.

(5.) 水蒸気の移動 空気と水蒸気の共存のもとでの水蒸気的一方拡散であり, 全圧の勾配が生じ, 分子拡散, Knudsen 流れ (拡散) および全圧勾配による水蒸気の流れが生じる. ただし吸着性材料以外では孔径の大きなことさらに水蒸気と空気の分子量比があまり変わらないことから全圧勾配による流れの量は無視することができる (後述).

(8.) 熱移動 乾き圏および湿り圏の存在する材料の有効熱伝導度の問題である. 前者は空隙中の空気と分散固体の2相の存在下での有効熱伝導度値であり, 多くの

研究があるが, Bruggemann の簡単な式⁴⁾

$$(\lambda_e - \lambda_d) / (\lambda_e - \lambda_d) \cdot (\lambda_e / \lambda_d)^{1/2} = \varepsilon_T, \lambda_d \geq \lambda_e \quad (2)$$

あるいは岡崎の図⁵⁾の使用が便利である. λ_e, λ_d は空気相 (連続相) と粒子 (不連続相) の熱伝導度であり λ_e は充填層の有効熱伝導度, ε_T は全空隙率である. 式(2)は試行法で λ_e を求めることとなる.

湿り材料層の有効熱伝導度は分散固相, 空気相の他に水相の3相共存となり, さらに温度勾配による水蒸気のエンタルピー移動効果を伴うこととなる. この場合についても Krischer⁶⁾, 岡崎ら^{5), 7), 8)}らの粒状材料層および多孔質材料についての報告がある. この方面の計測器の進歩は著しく, 例えば迅速熱伝導率計として昭和電工 QTM-D1 などにより簡単に実測することが可能である.

(7.) 乾燥経過の表現 乾燥において目的とするのは材料水分の減少であり、それに伴う材料内の水分分布の変化を中心とする移動現象の解析である。たのため乾燥研究の当初(1921年)から今日まで、材料内の水の移動については、その移動速度 J_l は材料内部の水分勾配 $(\partial\varphi/\partial x)$ とその移動係数 K の積として表現され、各種モデルにより物理的意義を有する K の検討が行われてきた。

$$J_l = -K_l \partial\varphi/\partial x \quad (3)$$

あるいは水分の減少速度 $(\partial\varphi/\partial t)$ は

$$(\partial\varphi/\partial t) = \partial/\partial x (K_l \partial\varphi/\partial x) \quad (3')$$

で示される。水の材料内移動のみの起こる定率乾燥速度期間とそれに続く蒸発面後退による減率乾燥速度期間が存在し、後者では材料内に水の移動の起こる湿り圏と水蒸気の方拡散する乾き圏が存在する。

熱移動については物質移動との同時移動現象として解析される。いずれの移動についても擬定常近似のもとに計算を行ってよい。

(8.) 材料形態 a. 粒状材料層(粒子充填層) 構成毛細管半径 r は大体的見当として、粒子径 d_p に対して、 $r \approx 1/5 d_p$ 程度と考えてよく、その大きさは見当として、 $10^2 \sim 10^3 \mu m$ 程度にある。b. 微小粒子凝集材料層は含水率の高い場合は粒子はオスモティック吸引力により水中に離れ離れに存在し、乾燥により脱水されて粒子が相互に接触すると、この力は働かず、構成される毛細管により毛管吸引力が作用する。構成毛細管半径は、 $10^0 \sim 10^{-1} \mu m$ の範囲にある。c. 多孔質材料(微小粒子の焼結した材料など)では毛細管半径は主として、 $10^0 \sim 10^{-1} \mu m$ の範囲にある。なお、吸着性材料では $10^{-3} \sim 10^{-1} \mu m$ 程度である。

2. 粒状材料層(粒子充填層)

2.1 水の保有状態

毛細管モデルに基づいて材料層内の水の保有状態を Haines の装置^{9),10)} などを用いて滴水から脱水して毛管吸引力 p_c (便宜上(水柱 cm) で表示) と空隙基準含水率 φ (m^3 -水/ m^3 -空隙) の関係を求めると、Fig. 2 の模式図のように得られる。

φ は空隙が滴水状態で1で、脱水に従って減少して φ_c で脱水は停止する。1 $\sim\varphi_c$ の間の水は索状水として材料層を流れるが、 φ_c になると毛管水相互の連絡が切れて懸吊水となり、この値以下の水では液状水移動は起こらない。液状水の移動に注目して φ の代りに索状水として存在する水分量 ψ (m^3 -索状水量/ m^3 -全索状水

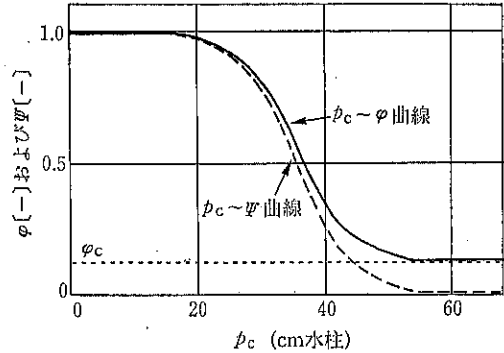


Fig. 2 $p_c \sim \varphi$ と $p_c \sim \psi$ 曲線模式図

量) を考えると、 ψ は $\varphi=1$ で1、 $\varphi=\varphi_c$ で0となる値で $\psi = (\varphi - \varphi_c) / (1 - \varphi_c)$ (4)

材料層 $1 m^3$ に含まれる索状水量 (m^3 -索状水/ m^3 -材料層) は全空隙率を ε_T とすると

$$\psi(1 - \varphi_c)\varepsilon_T = (\varphi - \varphi_c)\varepsilon_T \quad (4')$$

である。 p_c 対 ψ の関係を Fig. 2 に破線で示した。

なお質量基準含水率 C (kg -水/ kg -乾燥固体) と φ とは、 $C = \varepsilon_T \varphi \rho_w / \rho_b$ 、 $\rho_b = \rho_s (1 - \varepsilon_T)$ の関係があり、 ρ_s 、 ρ_b 、 ρ_w はそれぞれ固体、材料層および水の密度である。

2.2 材料内水分分布

滴水状態の材料層を定常条件で乾燥すると、材料内の水分分布は Fig. 3 のように変化すると考えられよう。

乾燥ははじめから外部条件により定められる乾燥速度一定の期間が表面含水率が懸吊水の最大値である φ_c と

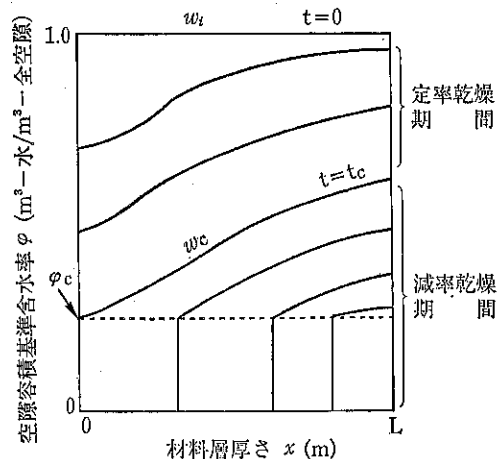


Fig. 3 含水率分布模式図

(w_i : 初期含水率, w_c : 限界含水率, w は材料平均含水率 (kg -水/ kg -固体))

なるまで継続し、 φ_c になった瞬間に φ の値は 0 となり、以降は蒸発面が後退してゆく減率期間となる。この期間においても材料内で φ_c 以上の水は流れ、内部の蒸発面で気化して乾き面を通して表面へ移動（主として分子拡散）すると考える。これに対して Krischer は φ_c の存在を認めず、表面含水率が φ_c 以下となる 0 になるまで定率期間が継続するというモデルによった。また定率乾燥期間是对流のみにより受熱する場合は熱風の湿球温度一定であり、減率期間は特有の温度上昇経過を辿る（後述）。

2.3 定率乾燥速度期間

(a.) 定率期間の水分分布 Fig. 1 に示したように x 方向における dx の幅の力のつりあいは、重力の影響のみを考えればよく、

$$(dp_c/dx)dx - \rho_w g(dx) = (dp_f/dx)dx \quad (5)$$

が成立する。例えば 5 cm の砂の層（空隙率 $\varepsilon_T = 0.42$ 、代表径 350 μm ）を定率乾燥速度 6.86×10^{-4} kg-水/sm²

で満水から乾燥するときの初期の水の流れによる圧力損失は Kozeny 式から最大で 0.16 Pa と計算される。これに対して毛管吸引力は最小で 1570 Pa で、前者より遙かに大きい。含水率が減少して細い毛細管のみを水が流れ、その圧力損失が数十倍になっても、 dp_c/dx に比べて $dp_f/dx \approx 0$ と置くことができる。式(5)から、 $dp_c/dx = \rho_w g$ で、 $p_c = \rho_w g x$ の平衡の関係が成立するので表面含水率を与えると材料内の含水率分布は $p_c \sim \varphi$ の平衡関係から求められる。これを Fig. 4 に示した。

実際の乾燥においては、初期の材料内水分が不飽和であることが殆どで、この場合は最初から材料内に水分勾配を示すこととなる。例えば Fig. 5 に示したような初期水分分布を示す材料層の乾燥においては、脱水により図に示すように各場所の含水率はその初期値を起点として独自の $p_c \sim \varphi$ 曲線の変化を示すので、各初期含水率を起点にしてその変化を求めておき、材料表面含水率を定めると図的に材料内の水分分布を求めることができる。このような不飽和の初期含水率材料とその脱水経過

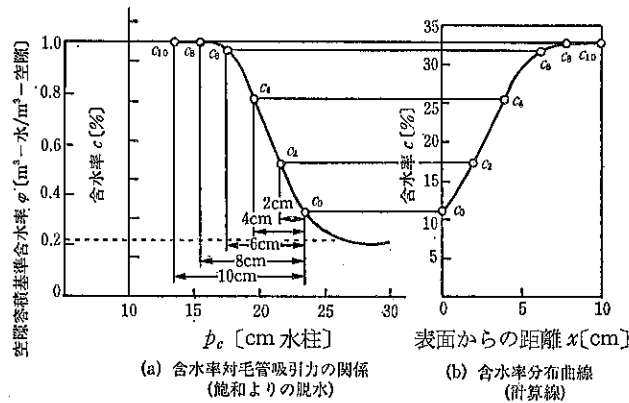


Fig. 4 試料：砂（代表径 350 μm , 310K, $\varepsilon_T = 0.45$ ）

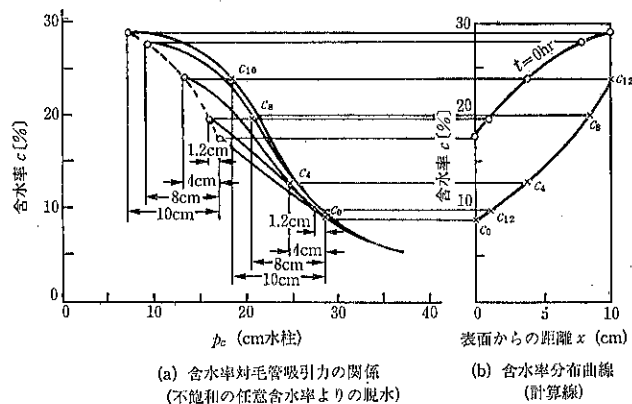


Fig. 5 試料：砂（代表径 350 μm , 310K）

による変化の測定は、Haines の装置の改良型式⁹⁾を使用して求めることができる。

定率乾燥速度は外部条件により簡単に計算されるので、任意の水分分布状態に達するに必要な時間は、蒸発水分量の図上計算から直ちに求められる。初期の含水率の飽和ならびに不飽和の場合について、乾燥を行った場合と上記の計算を行った場合についての例を Fig. 6 と Fig. 7 とにあげた。両者は良好な一致を示している。

(b) 限界含水率 w_c 極めて重要な値であり、

$$\left. \begin{aligned} w_c &= 1/L \int_0^L C dx \\ x=0 \text{ で } C &= C_{sc}, C=f(x) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

で定義される。C は局所含水率 (kg-水/kg-固体)、 w は材料平均含水率である。C_{sc} の値は我々のモデルによれば乾燥中索状水が 0 で懸吊水が最大となる表面含水率の値であり、次の瞬間から材料表面の水は 0 となって減率速度期間に移行する。この値を正確に求め、またこれを予知することが求められるが、乾燥実験の水分分布曲線から材料表面の C_{sc} を正確に測定することは現在はまだ不可能であり、精度も高いものではない。Table 2 に我々の研究室で行った数種の粒状材料の数多くの実験から得た代表的 C_{sc} の値を空隙容積基準の含水率 φ_{sc} の

値としてあげた。この表によるとこの値はほぼ 0.10 となり、粒子の大小によらない。空隙率は乾燥においてはほぼ 0.4~0.5 程度である。またこの表には後述する微粒子凝集材料の例として軽質炭酸石灰と多孔質材料の例としてアルミナ素焼材料の乾燥における φ_{sc} の値をあげた。いずれも粒状材料の場合よりも大きな値となる。この他に林ら¹¹⁾は材料層内を液状で流れる水とその場で蒸発して材料層内を蒸気として拡散する水を区別するため、砂の層の乾燥と塩類水溶液を含んだ砂の層の乾燥を同時に行った。液状で移動する場合は塩類も同時に移動し、蒸気状で移動するときは塩類はその場に残ることに着目したものである。水がすべて液状で移動する限界は層内のすべての場所で $\varphi=0.15$ 程度であり、これがすべて蒸気で行くと認められるのは $\varphi=0.08$ 程度であった。この値はある程度 φ_{sc} の上、下限に近いものであるが実験はむづかしく精度も十分とは申せない。

一方大谷ら⁹⁾は $\rho_c \sim \varphi$ 曲線の終末点を正確に測定している。Table 3 にその結果を示した。結果としてこの値は、表面張力の温度依存性のため水温の高いほど低くまた粒子の大きいほど低くなっているが、乾燥時の値よりかなり高い。この φ の値も索状水がなくなり懸吊水の最大のものであるが静的状態の平衡関係であり乾燥の

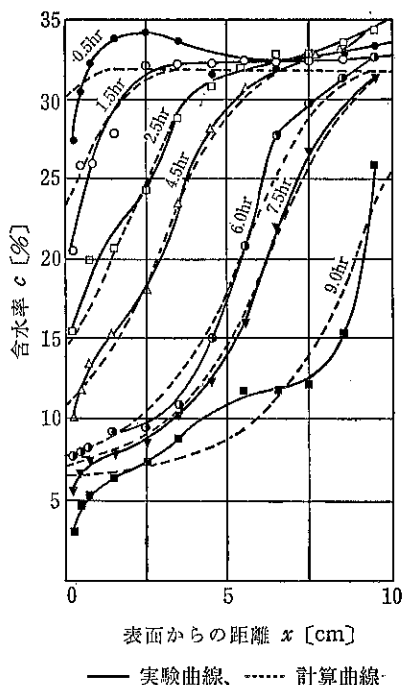


Fig. 6 代表径 350 μ m, $t_a=353$ K, $H_a=0.022$ kg/kg-乾燥空気, $v_a=7.0$ m/s, 定率乾燥速度 8.9×10^{-4} %/s, 限界含水率 $w_c=17\%$

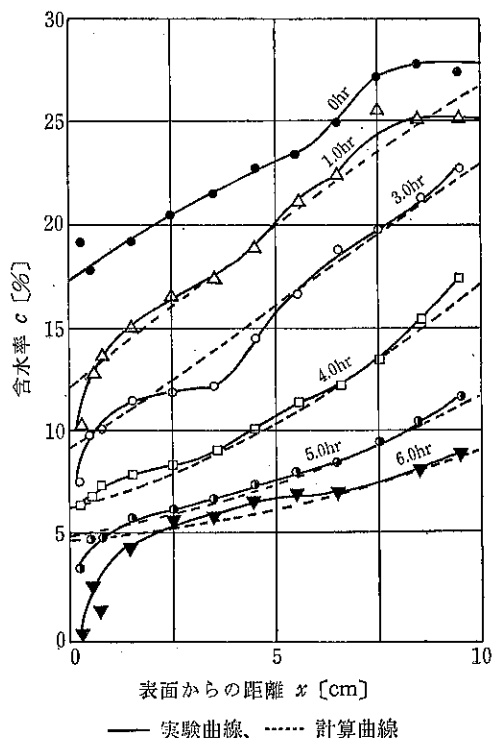


Fig. 7 乾燥条件は Fig. 6 と同じ, 定率乾燥速度 9.2×10^{-4} %/s, 限界含水率 $w_c=12.9\%$

Table 2 乾燥実験から求めた表面限界含水率 φ_{sc}

材 料	ρ_s	ε_T	w_{full}	w_c	C_{sc}	φ_{sc}
●破砕砂Ⅰ (60~80#)	2700	0.50	0.37	0.10	0.035~0.04	0.10~0.11
●破砕砂Ⅱ (28~35#)	2700	0.52	0.40	0.106	(0.06)	(0.15)
白川砂 (60~80#)	2550	0.56	0.49	0.068	0.039	0.08
木津川砂 (32~40#)	2520	0.40	0.27	0.061	0.028	0.10
●アクリル樹脂球Ⅰ (42~60#)	1100	0.52	0.98	0.15	0.105	0.11
アクリル樹脂球Ⅱ (60~80#)	1100	0.38	0.56	0.10	0.05~0.055	0.10
ガラス球 (90~120#)	2520	0.41	0.28	0.035	0.025	0.09
ガラス球#	2520	0.43	0.30	0.033	0.025	0.08~0.09
●軽質炭酸石灰Ⅰ	2720	0.39	0.23	0.105	0.05	0.22
軽質炭酸石灰Ⅱ	2720	0.37	0.21	0.075	0.03	0.18
アルミナ素焼Ⅰ	3925	0.30	0.112	0.15	0.024	0.21
●アルミナ素焼Ⅱ	3908	0.27	0.10	0.145	0.021	0.22

(注) φ_{sc} : 限界含水率時材料表面含水率 (空隙容積基準)

ρ_s : 真密度 kg/m^3 , ε_T : 空隙率, w_{full} : 空隙満水時含水率, w_c : 限界含水率, いずれも (kg-水/kg-固体),

C_{sc} : 限界含水率時表面含水率 (kg-水/kg-固体)

#はガラス球 (30~50#) (50~90#) (90~120#) の材料の平均値で粒径による変化は小である。

●の乾燥実験結果は本文中に記述がある。破砕砂Ⅱの φ_{sc} の値は平均より除く (2.4(f) 参照)。

際値としてよいかは疑問がある。

山口ら¹²⁾は不規則充填層の接点近傍に保留される楔状水の量を立体幾何学的に求めて、空隙率を知ってこの水の体積割合を求める式を誘導した。例えば $\varepsilon_T=0.5$, 0.4 および 0.3 で φ はそれぞれ 0.038, 0.058 および 0.12 と求められて乾燥実験との一致はよくない。

岡崎ら⁵⁾は湿り充填層の有効熱伝導度を計算する道程において、粒子の構成する個々の空隙部についてはその中心部にできる毛細管部分が脱水されたあとの懸吊水

最大の含水率を立体幾何学的に求めた。空隙率 $\varepsilon_T=0.5$, 0.4, 0.3 の場合について $\varphi=0.15$, 0.17 および 0.21 と計算される。しかしこの値を φ_{sc} とするには問題が残る。

近年 φ_{sc} の値については、population balance の立場から粒子集団とその集団に含まれる水の cluster が粒子層内にいくつも存在し、それへの水の導通と途絶の面から考えるべきであるとの論がある。これらを踏まえてこの問題は今後解明されるべき重要な課題である。

限界含水率における材料内の水分分布 $C=f(x)$ に関しては、毛管吸引力と重力の平衡関係あるいは毛管吸引力と流れ抵抗の関係の解析により計算することができる (後述)。

(c.) 定率乾燥速度 定率乾燥速度 J_c は、熱風のみから受熱する場合には

$$J_c = h(T_a - T_w) / \tau_w = (k/R_w)(p_{vw}/T_w - p_{va}/T_a) \quad (7)$$

で与えられる。 h : 境膜伝熱係数, T_a , T_w : 熱風および材料表面温度となる熱風の湿球湿度, τ_w : T_w における水の蒸発潜熱, k : 境膜物質移動係数, R_w : 水蒸気の気体定数で 0.462 kJ/kg-水 K , p_{va} , p_{vw} は熱風の水蒸気圧と T_w での飽和水蒸気圧である。SI 単位系では J_c は通常条件で $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ kg/sm}^2$ の値を示すのに対して従来用いられてきた (kg/hm^2) では $1 \sim 6$ のより直観的な値を示し、今も多く使用される。

Table 3 $p_c \sim \varphi$ 曲線から求めた φ_c の値⁹⁾

材 料	粒 径	φ_c
ガラス	120 μm	0.08
ガラス球	80 μm	0.18
ガラス球	40 μm	0.21
ガラス球	200 μm	0.08
ガラス球	500 μm	0.11
ガラス球	80 μm	0.19(3°C)
		~0.15(40°C)
砂	100~150 #	0.25
砂	80~100 #	0.23
砂	50~80 #	0.19

(注) φ_c : 空隙容積基準含水率, $p_c \sim \varphi$ 曲線の p_c の最大値における φ の値である (満水から減水の実験)

(d.) h と k の相関 アナロジーの成立する場合には、

$$(h/k) = C_p \rho_a (Sc/Pr) \quad (8)$$

で示される。 C_p : 熱風の定圧比熱、 ρ_a : 熱風の密度、 Sc : 空気-水蒸気系で 0.60、 Pr : 2 原子気体で 0.7 なので、

$$(h/k) = 0.9 C_p \rho_a \quad (9)$$

であり、これは水蒸気-空気系について知られている Lewis の関係

$$h/k_G = C_H \quad (10)$$

とほぼ近い。 k_G : 推進力を (kg-水蒸気/kg-乾燥空気) にとったときの境膜物質移動係数で $k_G = k/p_{air}$ であり、 C_H : 湿り空気の定圧比熱である。

(e.) 平面からの乾燥の場合の h の値 乾燥長さ L についての平均の h_m の値はよく知られている $Nu_m = (h_m L / \lambda_a)$ にとると、

$$Nu_m = 0.037 Re_L^{0.8} Pr^{1/3} \quad (11)$$

で与えられる。 λ_a は熱風の熱伝導度である。

1960年代に、ソビエトの研究者を中心として、乾燥あるいは静止水面からの蒸発の際の伝熱係数は大きくなるとして、実験式が提出されたが、その後全く消滅した。平面からの乾燥の際には実験に際して周囲からの熱侵入の影響を受け易くまた著しいことに注意すべきである。

(f.) 水蒸気と空気の混合比の h と k への影響 大気中での乾燥あるいは蒸発は、水蒸気の方拡散として扱われるが、全圧 p_t に対して水蒸気圧 p_v の大小により、これが h または k に与える影響を検討する必要がある。(i) p_v の小さい場合 一般の方拡散の式として、 k は p_t と境膜両側における空気分圧の平均値 p_{Bm} との比に比例するとする境膜説が取り入れられてきた。(ii) p_v が p_t に等しい場合 過熱水蒸気による乾燥の場合が相当するが、この場合には沸点が蒸発温度となり発生水蒸気は流体境膜を流れるため拡散としては扱われず、境膜伝熱係数の h のみが注目された。1950年代に主として米国の研究者は h が 20%程度も大きくなると報告したが、現在は全く問題とされていない。これは実験に際しての容器などからの伝導の影響を受けた結果であり、注意すべきことである。(iii) p_v が p_t 中かなりの割合を占める場合 (i) と (ii) の中間的な場合で、 (p_{Bm}/p_t) の値が 0.99~0.4 程度の場合については数多くの研究があり、境膜説の通り (p_{Bm}/p_t) の -1 乗に比例するものと、 $-(0.8 \sim 2/3)$ に比例するものがある。なお (p_{Bm}/p_t) の値が最低 0.4 までに留まっている

が、これは水蒸気濃度の増加による気相組成測定精度および液滴温度の微小精度 ($10^{-2}K$) の測定限界のためである。一方 h の場合にはそれほどの精度を要求されないため、最低 0 すなわち過熱水蒸気の範囲までの実験が行える。

岡崎ら¹³⁾は最も熱侵入を少なくできる水滴の対流受熱による蒸発実験を行った。水滴と空気との熱と物質の境膜移動係数は以下のように整理される。

熱移動係数に関しては、

$$Nu = 2 + 0.65 Re^{1/2} Pr^{1/3}, (p_{Bm}/p_t) = 0 \sim 1.0 \quad (12)$$

物質移動係数に関しては、

$$Sh(p_{Bm}/p_t)^{-0.2} = 2 + 0.65 Re^{1/2} Sc^{1/3}, (p_{Bm}/p_t) = 0.4 \sim 1.0 \quad (13)$$

の実験式を得た。式中 0.65 の値は Ranz-Marshall の式¹⁴⁾の 0.60 より大きいが、 Re の大きいところで実験との一致がよいのでこの値をとった。結果として、 h の値は (p_{Bm}/p_t) の値にかかわらず、式(12)により、 k の値は (p_{Bm}/p_t) の値が 0.4 までは、式(13)によるとされる。 p_{Bm} に着目すると k の値は境膜説の -1 乗に比例するとするに対して、-0.8 乗に比例する結果を得た。何故こうなるかについての解析は行っていない。

(g.) アッカーマン効果^{15), 16), 17)} (Ackermann effect)

乾燥の際のぬれ表面からの蒸発あるいは冷却面への蒸気凝縮のように蒸気の移動を伴う伝熱の際に境膜を通して拡散蒸気の運ぶ顕熱量が純伝熱機構に比べて無視できない場合がある。この蒸気顕熱の効果をアッカーマン効果という。Fig. 8 に示すように主流温度 T_g のガスによりぬれ面から速度 J_v の蒸発が起きる。ぬれ面の温度は主流ガスの湿球温度 T_w にある。壁面に沿う境膜の有効厚さを δ_0 、ガスの熱伝導度を λ_g とすると、伝熱係数 $h = \lambda_g / \delta_0$ と定義される。ガス主流より境膜に流入する

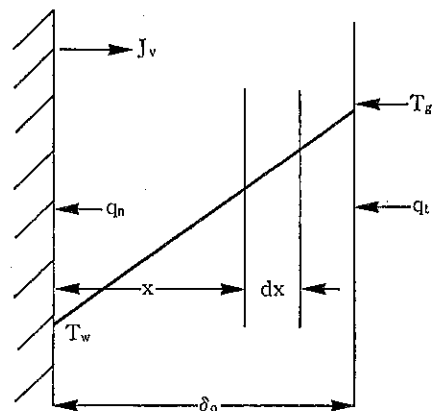


Fig. 8

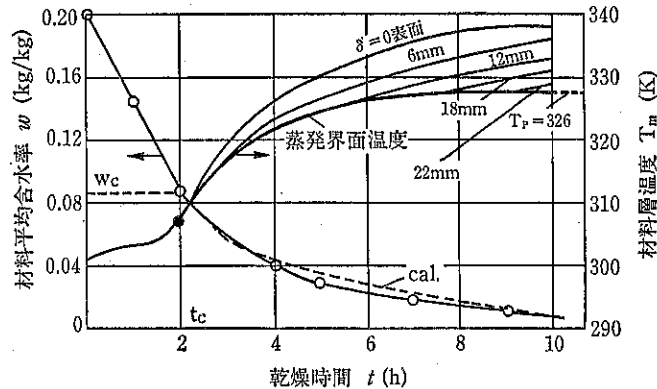


Fig. 9 乾燥中の含水率と材料温度（破碎砂 I）
（乾燥条件は本文に記す）

熱流束を q_t 、壁面に到達するそれを q_n とする。境膜内の微小幅 dx における熱量収支をとると、

$$\lambda_f dx (d^2T/dx^2) = J_v C_p dT \quad (14)$$

ただし C_p は発生蒸気の定圧比熱である。 $x=0$ で $T=T_w$ 、 $x=\delta_0$ で $T=T_g$ の条件でとくと、

$$J_v = h(T_g - T_w) a / (e^a - 1) r_w, a = J_v C_p / h \quad (15)$$

$$q_t - q_n = J_v C_p (T_g - T_w) \quad (16)$$

式(15)を変形すると、

$$J_v = (h/C_p) \ln \{ [C_p(T_g - T_w) + r_w] / r_w \} \quad (17)$$

r_w は T_w における蒸発潜熱であり、 $q_n = J_v r_w$ である。一般には、 $a=0.01 \sim 0.4$ であるから、近似として、

$$J_v = h(T_g - T_w) / \{ r_w + (C_p/2)(T_g - T_w) \} \quad (18)$$

一方、純伝熱機構の場合は $q_n = q_t$ であり、境膜における蒸気加熱の効果を無視すると前出の

$$J_v = h(T_g - T_w) / r_w \quad (7)$$

である。式(18)と(7)を比べると、ガス温度が高くて ($T_g - T_w$) が大きい水の蒸発の場合とか、 r_w の小さい有機蒸気の蒸発の場合にはこの効果を考慮する必要がある、10%近辺の影響を示すことがある。一方凝縮をおこす場合には、 $q_n > q_t$ となり、

$$q_n = h(T_g - T_w) a / (1 - e^{-a}) \quad (19)$$

で与えられる。

2.4 減率乾燥速度期間

(a.) 乾燥経過 乾燥経過を示す一例として、破碎砂 I (60~80 μ m) 代表径 210 μ m の砂を層厚 $L=3$ cm に積み、乾燥を行った場合の変化を Fig. 9~12 に示した。この砂の密度 $\rho_s=2700$ kg/m³、見掛け密度 $\rho_b=1360$ 、空隙率 $\varepsilon_T=0.50$ であり、乾き層の有効熱伝導度 $\lambda_e=$

0.128 W/mK と測定された。乾燥条件は熱風温度 $T_a=343$ K、湿度 $H_a=0.008$ kg-水蒸気/kg-乾燥空気、風速 $v_a=5.2$ m/s である。

Fig. 9 について材料平均含水率 w は最初の 0.20 から限界値 $w_c=0.086$ までの間定率乾燥期間で材料温度は全層厚さについて等しくまたその温度もほぼ一定に近い。減率期間にはいると、材料表面から順次温度の上昇が起きるが、その上昇のし方から材料層内に乾き層と湿

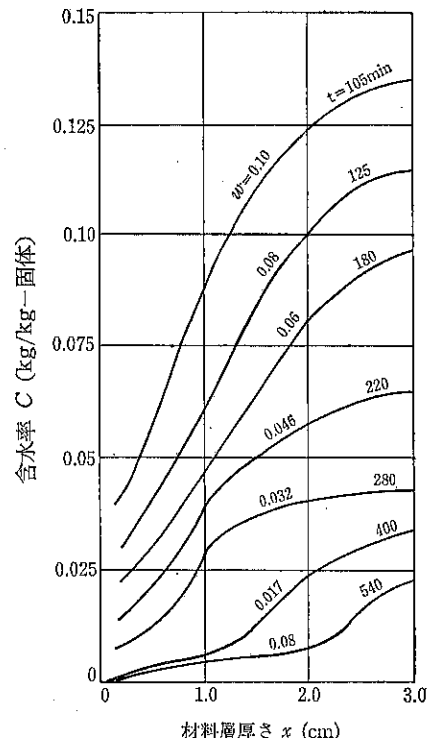


Fig. 10 乾燥中の含水率分布（破碎砂 I）
（初期平均含水率値 0.20）

り層が存在して、その界面が次第に内部に後退することを示している。水分減少曲線も次第に緩やかになる。

Fig. 10 にはこの間の材料層内の水分分布曲線が乾燥時間を示した。材料表面極く近旁と含水率の極めて低い乾燥末期の層底部の含水率の測定精度は低くならざるをえない。この図から限界含水率 w_c の時の表面含水率 c_{s0} および層底での乾燥面後退時間の決定については、大体の値は求められても正確なそれはむづかしい。しかし **Fig. 9** と **Fig. 10** の両者から熱と物質の同時移動機構の解析を行うことができる。

Fig. 11 は、一般に用いられる乾燥特性曲線すなわち乾燥速度対材料平均含水率の曲線である。

Fig. 12 は **Fig. 9** に示されている材料層の温度分布対時間の関係から、各深さにおける材料温度が急激に上昇を開始する時間と深さの関係を示したもので、この図の大きな特徴は、a. 深さ δ (cm) と乾燥時間 t (h) の関係が直線関係を示すこと、b. この直線を $\delta=0$ に延長して時間軸との交点を求めると、その時間は限界含水率に対応する時間 t_c になることである。従って減率期間の時間を t' とすると、実験式として、 α を比例常数にとり、

$$\delta = \alpha t', \quad t' = t - t_c \quad (20)$$

の関係が成立し、この例では $\alpha = 0.33$ となる (後述)。

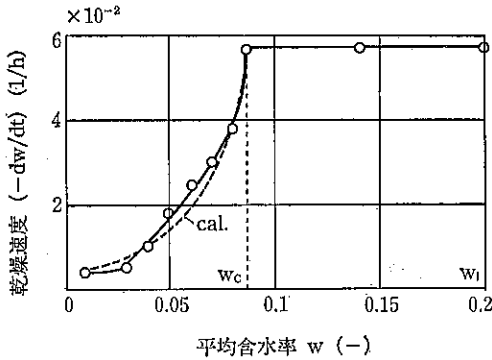


Fig. 11 乾燥特性曲線 (破碎砂 I)

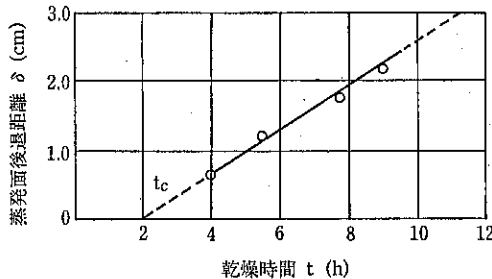


Fig. 12 蒸発面後退距離対時間 (砂碎砂 I)

(b.) 漸近到達温度 (asymptotic temperature in falling-rate period)あるいは擬湿球温度(pseudo wet-bulb temperature) **Fig. 9** さらには **Fig. 10** にも併せ基づいて、材料層内の蒸発面後退モデルを図に示したのが **Fig. 13** である。蒸発面温度 T_δ は **Fig. 9** に示すように δ が大きくなるに従って高くなるが、ある値に漸近する様子を示している。 **Fig. 13** に従って熱移動量 q を考えると、表面境界膜に対しては、面積を A とし

$$q = hA(T_a - T_i) \quad (21)$$

乾き圈に対して擬定常状態を近似して

$$q = mC_p dT_m/dt + (\lambda_e/\delta)A(T_i - T_\delta) \quad (22)$$

m は乾き圈の質量、 C_p はその比熱で、第1項は乾き圈の温度上昇のための顕熱項であるが、 δ が小さい場合は最大で全熱量の2~3%まで、 δ が層底部近くになっても全流入熱量の10%までであるのでこれを無視すると、式(21), (22)から、

$$q = A(T_a - T_\delta)/(1/h + \delta/\lambda_e) \quad (23)$$

となる。一方、乾き圈内は水蒸気拡散による移動と考えると、物質移動量 J_v は空気境界膜に対しては、

$$J_v = A(k/R_w)(p_{vi}/T_i - p_{va}/T_a) \quad (24)$$

乾き圈に対しては、 D_e を乾き圈の有効拡散係数とし、

$$J_v = A(D_e/\delta R_w)(p_{v\delta}/T_\delta - p_{vi}/T_i) \quad (25)$$

式(24), (25)より、

$$J_v = (A/R_w)(1/k + \delta/D_e)(p_{v\delta}/T_\delta - p_{va}/T_a) \quad (26)$$

$$J_v = q/r_\delta \quad (27)$$

であるから

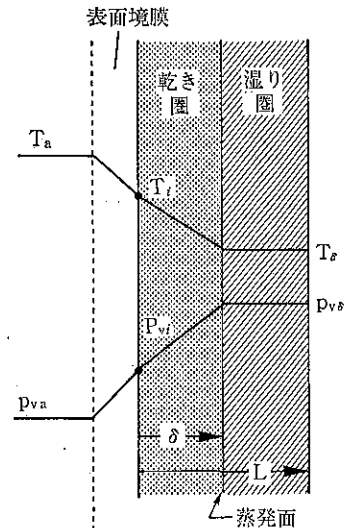


Fig. 13 蒸発面後退モデル

$$\begin{aligned} & (R_w/r_s)(T_a - T_s)/(1/h + \delta/\lambda_e) \\ & = (p_{vs}/T_s - p_{va}/T_a)/(1/k + \delta/D_e) \end{aligned} \quad (28)$$

が成立する。ここに p_{vs} は温度 T_s の飽和水蒸気圧であり、 D_e は前に述べたように空気-水蒸気系での水蒸気の等圧一方拡散として扱えるから、

$$D_e = \varepsilon_T D_0 (T_{av}/T_0)^{3/2} (p_t/p_{Bm})/\mu_d \quad (29)$$

D_0 : 温度 T_0 における拡散係数 (文献より), T_{av} : T_s と T_a の平均値, p_{Bm} : $(p_t - p_{vs})$ と $(p_t - p_{va})$ の平均値にとる。 μ_d は蒸気拡散に対する屈曲係数で、細孔の1次分布の場合、周知のように Maxwell は $\mu_d = (3 - \varepsilon_T)/2$ を、Bruggeman は $\mu_d = 1/\sqrt{\varepsilon_T}$ を、また浅枝¹⁹⁾ は球形粒子層に対して 1.4、非球形粒子層に対して 1.7 となることを認めた。

いま δ が十分に大きくて、 $\delta/\lambda_e \gg 1/h$ 、 $\delta/D_e \gg 1/k$ となる場合には、式(28)は、

$$\begin{aligned} & (R_w/r_p)(T_a - T_p)/(p_{vp}/T_p - p_{va}/T_a) \\ & = (D_e/\lambda_e) \end{aligned} \quad (30)$$

となり T_s は T_p に、従って p_{vs} は p_{vp} に漸近して一定温度 T_p となる。我々はこれを漸近到達温度と呼ぶ¹⁹⁾。一方、Nissan²⁰⁾ はこれを湿球温度と空気温度の中間にある擬湿球温度と呼んでいる。いずれにしても減率期間において乾燥条件と材料の示す熱・物質移動物性値の比 (D_e/λ_e) により決められる乾燥特有の値である。Fig. 9 に示された $T_p = 326 \text{ K}$ は λ_e は前記の値を D_e は式(29)で $\mu_d = 1.47$ (前記3者の値の平均値をとった) の値を用いた計算結果であり、実験の結果ともよい一致を示している。Fig. 14, 20, 25 (後出) にも各実験についての T_p が記入されており、文献 19) には多くの例が示されている。

(c.) 式(20) $\delta = \alpha t'$ について 前節において破砕砂 I の例を Fig. 12 に示したが、その他にもアクリル樹脂球、ガラス球さらに軽質炭酸石灰の微粒子の凝集材料その他について粒径をも変えて多くの実験を行いそれぞれ式(20)の成立することを認めた。1例としてアクリル樹脂球 (42~60 #) 代表径 $300 \mu\text{m}$, $\rho_s = 1100 \text{ kg/m}^3$, $\rho_b = 530$, $\varepsilon_T = 0.52$, 乾き層の有効熱伝導度 $\lambda_e = 0.076 \text{ W/mK}$ を層厚さ $L = 3 \text{ cm}$ に積み、 $T_a = 343 \text{ K}$, $H_a = 0.013$, $v_a = 1.8 \text{ m/s}$ の乾燥条件で乾燥を行ったときの含水率と材料層温度分布を Fig. 14 に δ と t の関係を Fig. 15 に示す。なお前者には漸近到達温度 T_p を併記し、後者からは式(20)が成立し $\alpha = 0.28$ となることがわかる。

α の値はすべての材料で 1.0~0.2 の間にあった。式(20)の成立する理由の解析には至っていないが、極めて明瞭な実験結果であり、今後の解析が望まれる。この種実験は周囲より材料への熱侵入と材料底面からの熱損失に

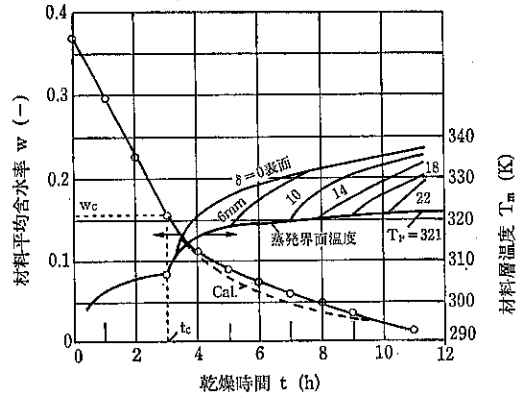


Fig. 14 乾燥中の含水率と材料温度 (アクリル樹脂球 I)

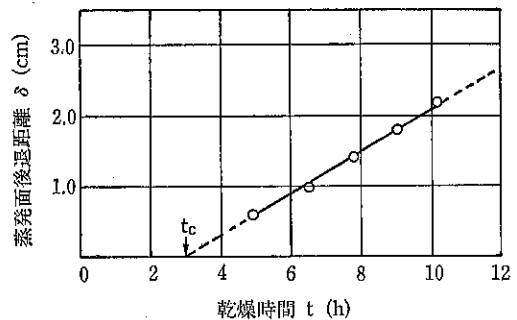


Fig. 15 蒸発面後退距離対時間 (アクリル樹脂球 I)

敏感に影響されるので、断熱には特に注意することが大切である。

(d.) 減率期間の乾燥時間の計算 Fig. 3 に模式的に示したように、減率期間は蒸発面の後退期間と考える。この期間中の材料層の水分分布はとりあげないで全体の含水率減少に着目する。a. 式(20)により δ を定めると、 p_{vs} は T_s における水の飽和蒸気圧をとることにより、その場所の p_{vs} と T_s を定めることができる。b. 式(23), (27) あるいは (26) にこの値をいれると各 δ における乾燥速度 $J_e (\text{kg} \cdot \text{水} / \text{s})$ が求められる。 $J_e / (A \rho_b L) \times 3600 = (-dw/dt')$ が得られその次元は $(\text{kg} \cdot \text{水} / \text{kg} \cdot \text{固体} \cdot \text{h})$ となる。 $\delta = 0$ においては $(-dw/dt')$ は定率乾燥速度の値をとればよい。 $(-dw/dt')$ 対 δ の曲線を $\delta = 0$ から $\delta = L$ の間で定められる。c. 一方、式(20)より $\delta = \alpha t'$ の関係があるので δ の代りに $\alpha t'$ を横座標にとる。これにより $(-dw/dt')$ 対 t' の関係を得るので、任意の t' でこの囲む面積を求めれば、

$$\int_0^{t'} (-dw/dt') dt' = \int_0^w (-dw) = -w \quad (31)$$

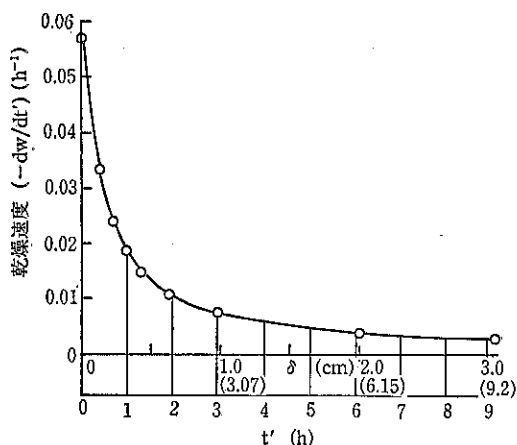


Fig. 16 乾燥時間計算図 (破碎砂 I の実験)

が求められる。この計算の経過を破碎砂 I の実験について行った結果を Fig. 16 に示した。得られた結果を Fig. 9 の含水率減少曲線と Fig. 11 の乾燥特性曲線とに Cal. として記してあり、実験結果との一致もよい。またアクリル樹脂球 I の Fig. 14 においても同様の計算を行って Cal. として図中に示した。蒸発界面温度 T_{se} 対 t' の関係は式(8)、(20)から、限界含水率に対応する T_{se} を起点にして求められる。この計算結果は図には示さなかったが、Fig. 9、Fig. 14 および Fig. 25 の蒸発界面温度曲線と良好な一致を示す。また乾き面の温度分布もこれを起点として伝導伝熱の式を解いて計算できる。

なお、式(20)を $\delta=L$ における時間 t' まで図積分すると、その囲む全面積は限界含水率値 w_c となるべきである。

(e.) 全乾燥時間の推算 これまで述べてきたことを総括すると粒状材料層の全乾燥曲線を計算から求められる。以下項目別に列記すると、

- (1) ρ_s, ρ_b の測定と ϵ_T の決定
- (ii) h および k ならびに D_e の計算と λ_e の推算または測定
- (iii) p_c 対含水率 $C(\phi)$ 曲線の測定
- (iv) 乾燥条件と(ii)から定率乾燥速度 J_e の計算
- (v) 限界含水率 w_c 時の表面含水率 $C_{sc}(\phi_{sc})$ の推定と w_c の決定
- (vi) 定率乾燥時間の計算
- (vi) $0 \sim L$ の間における各 δ に対する減率乾燥速度 J_v の計算
- (vii) J_v と $\delta(0 \sim L)$ の囲む全面積を求めて、それを w_c とし、単位の面積の示す含水率を求める。それを単位の面積のたて軸値である乾燥速度 (含水率/h) で

割ると単位の横軸値が時間 (h) となる。式(20)の関係があるので横軸 δ が t' に置きかえられる。以下 $(-dw/dt')$ と t' の囲む面積で $-dw$ が式(20)で求められるから $w_c \sim 0$ に対応する t' が順次計算される。

この計算法によって全乾燥時間が計算され、前記 2 種類の材料に対する計算結果も十分な精度を示した。

(f.) 定率乾燥速度期間の継続について 我々は定率乾燥速度は限界含水率まで継続するとし、それには a. 水分減少対時間曲線の直線から曲線への移行点 b. 材料層温度が層厚さ方向に均一で、一般には湿球温度より数度高く緩かに上昇しているのが急激に上昇を開始する時間 c. 蒸発面後退距離対時間の関係を距離 0 まで延長して時間軸との交点の時間の 3 者から定め、d. 不十分な精度ではあるが、表面含水率が懸吊水に近い値となる時間の 4 項目を決定の基準としてきた。

一方、材料表面の含水率は定率期間中漸減する。当然毛管力の小さい大きな間隙に存在する水から順次水の表面が内部に後退し、小さな間隙の水は依然として表面に留まることとなる。乾燥に伴っての表面自体のぬれ部分と固体そのものと空隙部を含めた乾き部分の比は乾燥に従って前者が減少するにもかかわらず乾燥速度が減少しないのは何故か。また一定速度でありうるぬれ部分率の限界はあるのか。さらにそれらに影響する要素は何かなどは乾燥の本質を突く大切な課題である。

この問題の解析的研究は 1968 年鈴木 (睦) らを中心とするグループにより²¹⁾世界ではじめて行われた。材料表面の状態を Fig. 17 のように考える。図では粒子が水中に離れて存在するように見えるが相互に接点を持ち、その空隙に毛管水を保有しているのは当然である。この状態をモデル化して、Fig. 18 に示すように材料表面のぬれ部と固体と空隙の部分の和の乾き部とに分けて考え、その長さの和を単位の代表長さ L とし、ぬれ部の分率を ϕ とする。この単位の長さが材料の長さ方向に

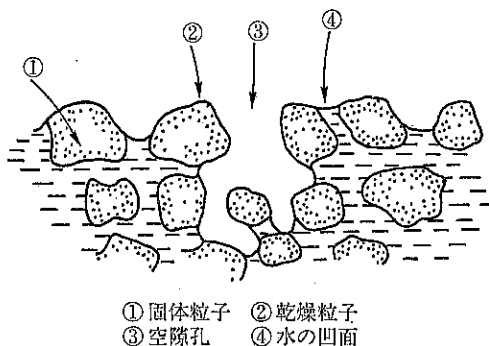


Fig. 17 定率乾燥期間における粒子層表面の水分分布²¹⁾

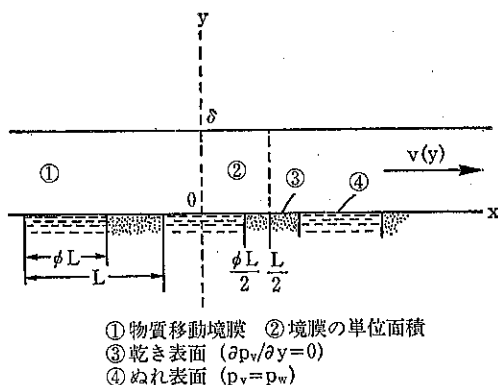


Fig. 18 粒状層表面の物質移動境膜モデル²¹⁾

繰り返して存在すると考える。ぬれ部分から発生蒸気が面と垂直の y 方向に物質境膜を通して拡散すると同時に、材料表面上を流れる熱風により、乾き部分の x 方向にも移動して、この両作用により物質境膜厚さ δ の外面ではぬれ部分よりも広い部分から物質移動が行われるようになることを基本においた考え方である。物質境膜内の空気流れ速度を $v(y)$ とし、水蒸気拡散係数を D 、水蒸気濃度を p_v とすると、物質移動に関する基礎の偏微分方程式は

$$v(y) \partial p_v / \partial x - D \partial^2 p_v / \partial y^2 = 0 \quad (32)$$

となり、適切な境界条件をいれて解くこととなる。この結果、任意の ϕ における蒸気移動係数 k_g と $\phi=1$ の場合のその k_g^0 の比を ϕ およびパラメータ N の函数として図示できる。この結果を Fig. 19 に示した。

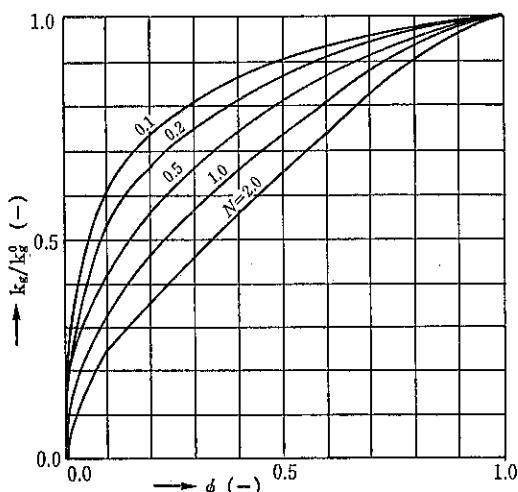


Fig. 19 物質移動係数への表面ぬれ分率の影響²¹⁾式(32)の定常周期解(ピストン流型)

これは乾燥の場合の物質境膜内の空気流れの分布は Sc 数が小さいことからピストン流型とにおいて求めた定常周期解であり、

$$N = DL / \delta^2 v(\delta) \quad (33)$$

δ : 物質移動境膜厚さ, $v(\delta)$: δ における空気速度である。図には $N=0.1$ までの曲線を示してあるが、1970年にこれを実証するために行われた²²⁾ガラス粒子層の定常乾燥実験における N の値は 0.0029~0.091 の範囲にある。細心の注意のもとに行われた実験結果だが計算との一致は見られなかった。しかし粒子が大きくなり、空隙も大きくなると L の値が大きくなり、 ϕ のある程度の値以下では k_g/k_g^0 の値が 1 より小さくなり、材料表面まで毛管水の流れがあっても減率乾燥期間にはいる可能性のあることを示し、他方粒子が小さく、空隙が大きくない場合は、低い ϕ の値まで 1 に近いことを示している。

1988年に至り、米国の Whitaker の研究室²³⁾では鈴木らの研究を基礎にとりいれながら、鈴木らが表面空隙からの蒸気発生はないとして扱ったのを修正して、空隙への周囲からの蒸気移動の効果を考慮して、これをぬれ面積に換算して、ぬれ分率に加える計算法を提出した。一つの考え方であるが、実証にはまだ距離がある。

その他ドイツの Schlünder は²⁴⁾同じく1988年に小さな毛管を持つ多孔質材料からの表面蒸発について、ぬれ分率が 1 より小さな場合に、毛管の先端に半球状の水滴の存在を考え、水滴より周囲の乾き部を含めた代表長さへの拡散とさらに境界層内の拡散を考えた計算を示しているが、これもまだ計算実験の域にある。

我々の行った粒径の大きな破碎砂 II (代表径 500 μm) の粒子層の乾燥実験の結果は、材料表面含水率が 2.2, 2.3 さらに 2.4 に述べたように限界表面含水率 (最大懸吊水値) に達した直後に材料表面にぬれ部がなくなり減率速度期間にはいるのではなく、それより高い表面含水率で表面にぬれ部が存在する場合であっても減率乾燥期間にはいることのあることを示した。これは前述の鈴木ら Whitaker らの考え方とその計算結果の一つの例証となると考えられる。以下にその結果を述べる。破碎砂 II. (28~35 #), 層厚さ $L=3\text{cm}$, 砂の密度 $\rho_s=2700 \text{ kg/m}^3$, 見掛け密度 $\rho_b=1290$, 空隙率 $\epsilon_T=0.52$, 乾き層の有効熱伝導度 $\lambda_e=0.128 \text{ W/mK}$ と測定される。乾燥条件は熱風温度 $T_a=368\text{K}$, 湿度 $H_a=0.008$, 風速 $v_a=5.6\text{m/s}$ である。

Fig. 20 について、限界含水率 $w_c=0.106$ で以降減率期間にはいる。材料層温度も定率期間中は全層同一で、緩やかに上昇し、減率期間にはいると共に各層別の温度上昇を示す。その上昇の状態から蒸発界面が内部に

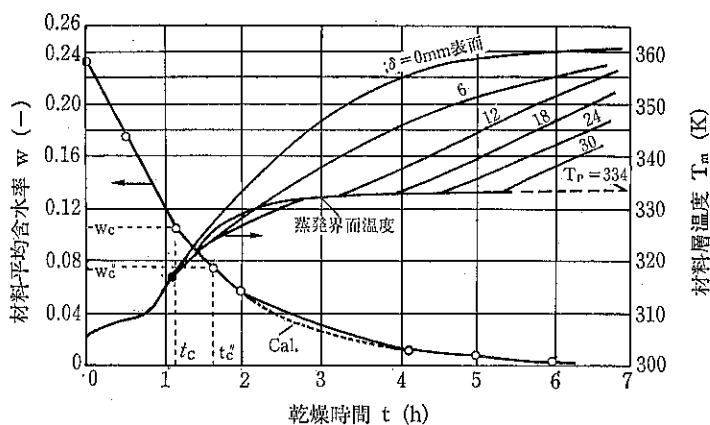


Fig. 20 乾燥中の含水率と材料層温度 (破碎砂Ⅱ)

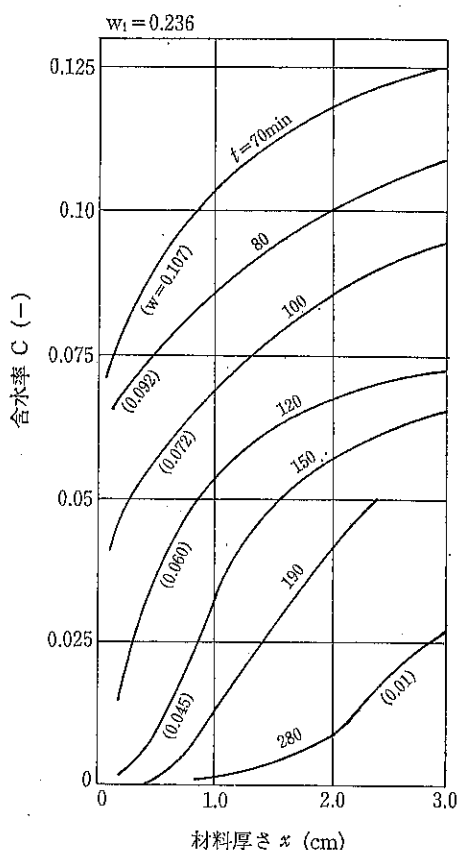


Fig. 21 乾燥中の含水率分布 (破碎砂Ⅱ)

後退し、漸近到達温度 $T_p = 334$ K と計算されて実験ともよくあうことを示している。Fig. 21 には材料層内の含水率分布を示した。定性的ではあるが蒸発面後退の状況を示している。Fig. 22 には蒸発面後退距離 δ と乾燥時間 t の関係を取り、これを $\delta = 0$ まで延長してそ

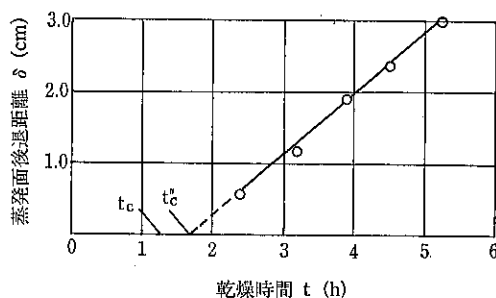


Fig. 22 蒸発面後退距離対時間 (破碎砂Ⅱ)

の時間を t_c'' とすると $t_c'' = 1.67$ となり、先の $t_c = 1.25$ よりも大きい。また t_c'' の時間に対応する含水率 $w_c'' = 0.076$ で、 $w_c = 0.106$ より小である。先に示した種々のより小粒子の場合のように、 $t_c = t_c''$ 、 $w_c = w_c''$ とはならない。さらに t_c'' から蒸発面後退が起こるとして、Fig. 16 と全く同様の計算を行い、含水率減少曲線を求めて、Fig. 20 に Cal. として破線で示したが実験と良好な一致を示す。これを t_c から始めると当然ながら全く一致しない。これから限界含水率 w_c から蒸発面後退を開始する w_c'' までの間、すなわち t_c から t_c'' の間はぬれ部が材料表面に存在しているが、減率乾燥速度にはいつている期間と考えるべきであろう。現在のところこの期間を予知する手法はない。今後この現象を定量化できる研究の展開が望まれる。

3. 微粒子凝集材料

3.1 水の保有状態

$10^{-1}\mu\text{m}$ 程度以下の微小粒子が構成する湿り微粒子凝集体は式(5)の Kelvin の式により、その示す水蒸気圧が飽和蒸気圧より低くなり吸着性材料の特性を示すが、

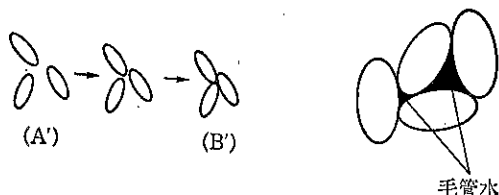


Fig. 23 オスモティック水の脱水 (A'→B') と
粒子接触時の毛管水の存在

数 μm 程度以上の微粒子, 例えば長軸 $3\mu\text{m}$, 短軸 $1\mu\text{m}$ 程度の紡錘形結晶である軽質炭酸石灰の濾滓のような微粒子凝集体は非吸着性粒子凝集体の乾燥として扱うことができる。

この種材料は含水量の大小に従って特有の水の保有状態を示す。Fig. 23 の軽質炭酸石灰の例を模式的に示すように, 含水率の高いときは粒子が水中に浮かんた状態にあり, 粒子相互間にオスモティック吸引力 (osmotic suction force) が働いて含水相の状態となる。しかし含水量が多くなるとこの力が弱くなり, 水と材料は分離する。含水相状態から脱水が進行すると粒子は相互に接近してオスモティック吸引力は急激に強くなる。若林²⁵⁾さらには大谷²⁶⁾によればこの力 p_0 は粘土について,

$$p_0 = \alpha \exp(-\beta C) \quad (34)$$

の形になる。 α, β は実験により定まる数, C は含水率 (kg/kg) である。この関係は粘土に限らず一般の微小粒子について成立する。測定装置については同氏らの論文による。しかし脱水が進行して粒子が相互に接触するとこの力は働かなくなり, 以後は粒子間に構成される空

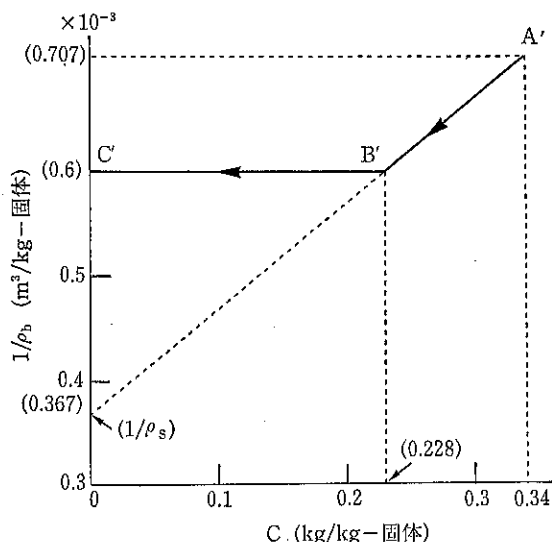


Fig. 24 含水率対見掛容積 ($1/\rho_b$)
(軽質炭酸石灰 I)

隙に毛細管吸引力により存在する毛管水の脱水に移行する。Fig. 24 に軽質炭酸石灰 I (乾燥時見掛密度 $\rho_b = 1660$, $\varepsilon_T = 0.39$) について, 見掛密度 ρ_b の逆数と含水率 C の関係を示す。A'~B'間ではオスモティック吸引力の働く期間で, 体積は収縮するが, B' でこの力は働かなくなり, B'~C' 間見掛体積は一定で含水率の減少により滴水状態から次第に空隙が増大する。A'~B' 間では $1/\rho_b = 1/\rho_s + C/\rho_w$, B'~C' 間では $\rho_b = \text{一定}$ となる (ρ_w は水の密度)。

3.2 乾燥特性と乾燥時間

乾燥過程はオスモティック吸引力の働く期間とそれに続く毛管力の働くあとの期間の乾燥について考える。

前者については表面蒸発期間が継続し, 蒸発水分容積は含水材料の体積収縮量に等しく, 乾燥面積もその分減少する。この期間の解析は粘土を例として本文 II 部の吸着性微粒子凝集材料の項で述べる。後者に関しては粒状材料層の滴水からの乾燥と同じく限界含水率まで定率乾燥速度の表面蒸発期間が継続し, ついで蒸発面の後退が起こり減率乾燥速度期間に移行する。

軽質炭酸石灰の凝集材料層である軽質炭酸石灰 I の実験材料では乾燥層有効熱伝導度 $\lambda_0 = 0.122 \text{ W/mK}$ であった。これを層厚さ, $L = 3 \text{ cm}$ とし乾燥条件: 熱風温度 $T_a = 363 \text{ K}$, 湿度 $H_a = 0.008$, 風速 $v_a = 5.6 \text{ m/s}$ で行った結果を Fig. 25, Fig. 26, および Fig. 27 に示す。Fig. 25 において, 含水率 C が 0.26 から 0.23 までは材料の収縮期間であるが, 乾燥速度 ($-dw/dt$) が殆ど定率であるのは材料の温度上昇と乾燥面積の縮小とが消しあっているためと考えられる。減率期間では蒸発面の後退が見られ, 漸近到達温度 T_p と実験値との一致もよい。Fig. 26 の含水率分布曲線では正確にいえば

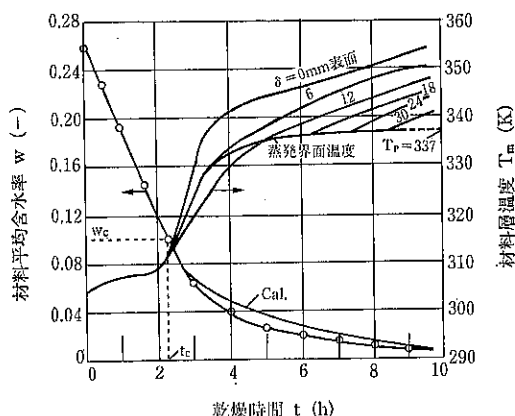


Fig. 25 乾燥中の含水率と材料温度
(軽質炭酸石灰 I)

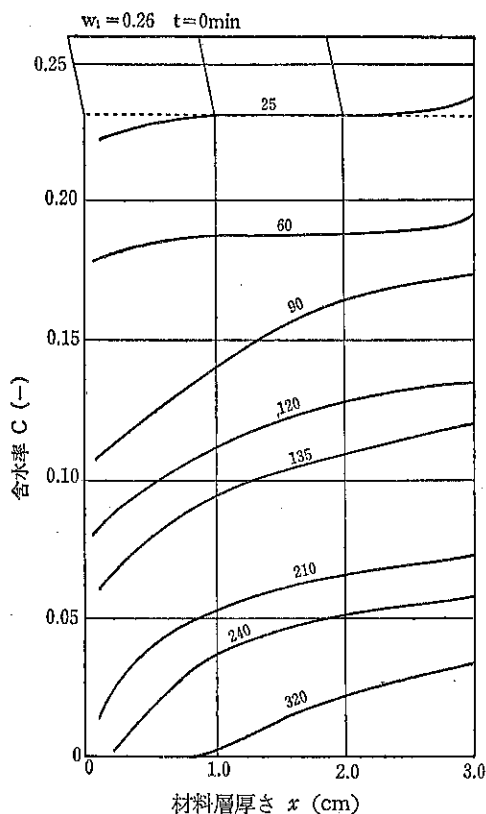


Fig. 26 乾燥中の含水率分布 (軽質炭酸石灰 I)

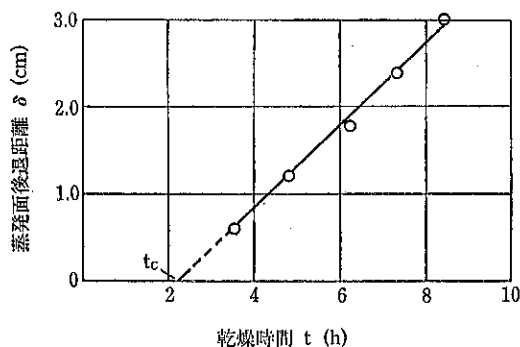


Fig. 27 蒸発面後退距離対時間 (軽質炭酸石灰 I)

含水率の 0.26 から 0.23 への減少に伴って材料厚さも最初の値より 1.6% の減少を起こしたあと一定厚さ 3 cm となるものである。限界含水率値 $w_c = 0.10$ のときの表面限界含水率値は Table 2 に示すように、 C_{sc} で約 0.05、 φ_{sc} 表示で約 0.20 である。

Fig. 27 はこの種材料においても式(20)が成立し、材料含水率が w_c に到達した時間から蒸発面が後退することを示している。これに基づいて、内部蒸発速度を計算して減率期間の含水率減少を求める計算を行った結果は

Fig. 25 の含水率減少曲線に Cal. として示してあり実験との一致もよい。

この実験においては毛細管の分布測定の実験が行われていないので水分分布についての解析までは進んでいない。定性的には Fig. 3 に示した模式図に従うものといえる。正確な解析については細孔径のより小さい次項 4. 多孔質材料で例をあげて述べる。

4. 多孔質材料

(capillary porous material)

4.1 材料特性

陶器、磁器、瓦、ガラスフィルターなどのような焼結材料で、構成粒子が相互に融着して、その間に互いに導通している毛細管空隙が構成されている材料である。このため一般には空隙容積が粒状材料層より小さく、また材料の有効熱伝導度 λ_e は固体部の熱伝導度 λ_s が水とか空気の流体の λ_f より大きい材料層の λ_s の数倍となる²⁾。

この材料の細孔半径 $r = 10^{-4} \sim 10^{-5} \mu\text{m}$ 程度で毛細管内の水の蒸気圧は Kelvin 式によればほぼ飽和蒸気圧に等しい。

毛細管吸引力 p_c は $r = 1.5 \mu\text{m}$ で 1 atm に達するので、その分布の測定は通常使用される Haines の装置では不可能で、以前は遠心分離法が用いられたが現在は専ら水銀ポロシメーターが用いられている。これを用いて全空隙についての p_c と容積の関係が求められるが、乾燥では水の移動の切れる限界値を知る必要がある。このため原理は Haines の装置により、薄い多孔質材料の両面に最大 5 atm 程度の全圧差のつけられる装置が開発されることが望まれる。

4.2 材料内の水の移動

1. 我々のモデル (桐榮・岡崎) による解析²⁾

(1.) 基本的考え方 先に 1. および 2.1 に述べたが要約すると、a. 材料中の水は Fig. 1 に示した Krischer モデルによる毛細管構造の内に保有される。b. 毛管水は索状水と懸吊水よりなり、Fig. 2 および式(4)、(4')の関係がある。c. 乾燥中の水分分布は模式的に Fig. 3 に示される。すなわち材料表面の含水率が φ_c になるまで水の移動が起こる表面蒸発 (定率乾燥速度) 期間と、材料内部の湿り圏では水で移動し、乾き圏との界面で蒸発して乾き圏を拡散あるいは流れで表面に移動する内部蒸発 (減率乾燥速度) 期間が存在する。さらに d. 定率期間中は材料層温度が一定で、減率期間にはいると乾き圏の形成に従って温度上昇を起こす (2.4 (a)(b))。e. 材料

内の物質と熱の移動は擬定常状態が近似できる。

(2.) 材料内の水の移動 多孔質材料(粒子充填層)の厚さ dx の距離を単一流体の流れる場合にその圧力損失 Δp は、Kozeny-Carman の式によると、

$$\Delta p/dx = k S^2 \bar{u} \mu / \varepsilon_T^3 \quad (35)$$

で示される。 k : Kozeny 常数で多くの場合5にとられる。 $\bar{u}$: 空塔速度, ε_T : 全空隙率, S : 充填層 1 m^3 当り粒子のもつ比表面積, μ : 流体の粘度である。

我々はこの式を基本において乾燥に従って式(4), (4')で定義する ψ (m^3 -流れる水/ m^3 -流れる水の全量)の変化に伴う S , 流れる水の量, k の変化を追跡する。一般に用いられる材料 1 m^3 中に存在する流れる水の体積は式(4')に示すように $\psi(1-\varphi_c)\varepsilon_T$ であり, φ_c は水の流れる限界体積含水率で (m^3 -水/ m^3 -材料容積)である。

多孔質材料では $dp_c/dx \gg \rho_w g$ であるので, 式(5)は

$$(dp_c/dx)dx = (dp_f/dx)dx \quad (36)$$

となる。また定率期間では材料内空隙に全圧勾配は生じないのでこれも考慮する必要はない。

満水時 $\psi=1$ から水分が減少すると Fig. 1 に示したように太い毛細管から次第に脱水される。従ってある ψ において毛細管が水で充填され水で流れうる量 $\psi(1-\varphi_c)\varepsilon_T$ (m^3 -水/ m^3 -材料容積)もまた次第に減少し, 流れに対する抵抗係数も変化する(大きくなる)。任意の ψ での表面積 S は以下の手順で計算される。

毛管吸引力を定める毛管半径 r_c に対して体積平均半径を r_v とし $ar_c=r_v$ とすると, $\psi(1-\varphi_c)\varepsilon_T$ が [m^3 -流れる水/ m^3 -材料]なので, 毛細管構造モデルにより,

$$\psi(1-\varphi_c)\varepsilon_T = \int_{r_{vmin}}^{r_v} \pi r_v^2 (dn/dr_v) dr_v \quad (37)$$

$$\psi = \int_{r_{vmin}}^{r_v} \pi r_v^2 (dn/dr_v) dr_v / \varepsilon_T (1-\varphi_c) \quad (38)$$

$$d\psi/dr_v = \{\pi/\varepsilon_T(1-\varphi_c)\} r_v^2 dn/dr_v \quad (39)$$

$$d\psi/dr_c = \{\pi/\varepsilon_T(1-\varphi_c)\} r_v^2 dn/dr_c \quad (40)$$

$$\begin{aligned} dp_c/d\psi &= (-2\sigma/r_c^2) dr_c/d\psi \\ &= [-2\sigma\varepsilon_T(1-\varphi_c)] / (r_c^2 \pi r_v^2) dr_c/dn \end{aligned} \quad (41)$$

$$dn/dr_c = \{-2\sigma\varepsilon_T(1-\varphi_c)\} / (\pi a^2 r_c^2) d\psi/dp_c \quad (42)$$

$(dn/dr) : r$ のもつ毛細管本数の確率密度, $p_c = 2\sigma/r_c$ である。

毛細管内表面積基準の平均半径 r_s と r_c を $br_c=r_s$ とするとき, r_c のもつ比表面積の確率密度は

$$\begin{aligned} dS/dr_c &= 2\pi r_s dn/dr_c \\ &= (-4\sigma\varepsilon_T(1-\varphi_c)b/a^2 r_c^3) d\psi/dp_c \end{aligned} \quad (43)$$

$dp_c/dr_c = -2\sigma/r_c^3$ を代入すると,

$$\begin{aligned} dS/dp_c &= \{2b\varepsilon_T(1-\varphi_c)/a^2 r_c\} d\psi/dp_c \\ &= \{b\varepsilon_T(1-\varphi_c)p_c/a^2 \sigma\} d\psi/dp_c \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} S &= \{b\varepsilon_T(1-\varphi_c)/a^2 \sigma\} \int_{p_{cmax}}^{p_c} p_c (d\psi/dp_c) dp_c \\ &= \{b\varepsilon_T(1-\varphi_c)/a^2 \sigma\} \int_0^\psi p_c d\psi \end{aligned} \quad (45)$$

$\psi=1.0$ で $S=S_{max}$ となるから,

$$\begin{aligned} S_{max} &= \{b\varepsilon_T(1-\varphi_c)/a^2 \sigma\} \int_{p_{cmax}}^{p_{cmin}} p_c (d\psi/dp_c) dp_c \\ &= \{b\varepsilon_T(1-\varphi_c)/a^2 \pi\} \int_0^{1.0} p_c d\psi \end{aligned} \quad (46)$$

式(45)と(46)の積分項は $p_c \sim \psi$ 曲線の面積積分 (Fig. 2 参照) から求められる。一方, 流量 J_l は式(3)と(4')から

$$J_l = \bar{u} \rho_w = -\rho_w \{\varepsilon_T(1-\varphi_c)\psi\}^3 / (\mu k S^2) dp_c/dx \quad (47)$$

であるから式(45)を(47)に代入すると

$$\begin{aligned} J_l &= -\rho_w \{\varepsilon_T(1-\varphi_c)\psi\}^3 / [\{\mu k b^2 (\varepsilon_T^3 (1-\varphi_c)^2 / (a^4 \pi^2)) \\ &\quad (\int_0^\psi p_c d\psi)^2\} dp_c/dx] \end{aligned} \quad (48)$$

満水時の流量を J_{ls} , そのときの物性値に添字 s をつけて表わすと,

$$\begin{aligned} J_{ls} &= -\rho_w \{\varepsilon_T(1-\varphi_c)\}^3 / \{(\mu_s k_s b^2 \varepsilon_T^3 (1-\varphi_c)^2 / a^4 \sigma_s^2) \\ &\quad (\int_0^1 p_c d\psi)^2\} (dp_c/dx) \end{aligned} \quad (49)$$

他方, 満水時の通水実験(あるいは無水時の通気実験)は簡単に行うことができ,

$$J_{ls} = -\rho_w K_s (dp_c/dx) \quad (50)$$

から K_s の値を求めることができる。一方, 式(48)中の $(b^2 k/a^4) = N$ として, ψ における流路の抵抗係数とすると, 満水時は $N=N_s$ で

$$\begin{aligned} K_s &= \varepsilon_T(1-\varphi_c)\sigma_s^2 / N_s \mu_s S_{max}^2 \\ &= \varepsilon_T(1-\varphi_c)\sigma_s^2 / \{N_s \mu_s (\int_0^1 p_c d\psi)^2\} \end{aligned} \quad (51)$$

となる。満水時の値 J_{ls} を基準として任意の ψ における流量 J_l (kg -水/ m^2s) は

$$\begin{aligned} J_l &= -\rho_w \psi^3 K_s (\mu_s/\mu) (\sigma/\sigma_s)^2 (N_s/N) \\ &\quad \left[\frac{\int_0^1 p_c d\psi}{\int_0^\psi p_c d\psi} \right]^2 \frac{dp_c}{d\psi} \frac{d\psi}{dx} \end{aligned} \quad (52)$$

から求められる。

$p_c \sim \psi$ 曲線と通水実験の他に満水時 ($\psi=1$) と ψ における流路の抵抗係数の比 (N_s/N) を知れば任意の ψ における J_l を知り, J_l が定まっていれば材料内の含水率分布が定められる。流れ抵抗は II. 1. (4) で述べたよ

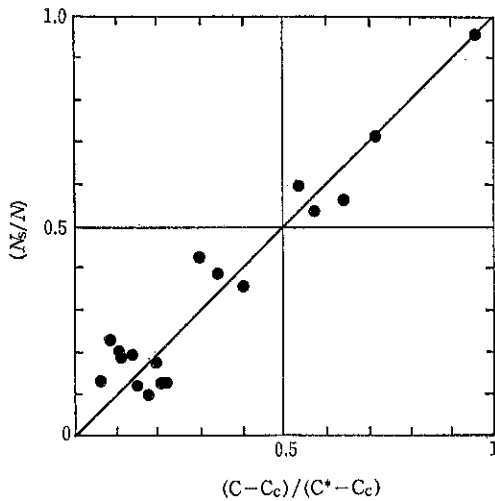


Fig. 28(a) 糸状水量比 $(C-C_c)/(C^*-C_c)=\psi$ 対流れ抵抗比 (N_s/N) の相関 (非吸着性材料: アルミナ素焼Ⅱの乾燥実験より)

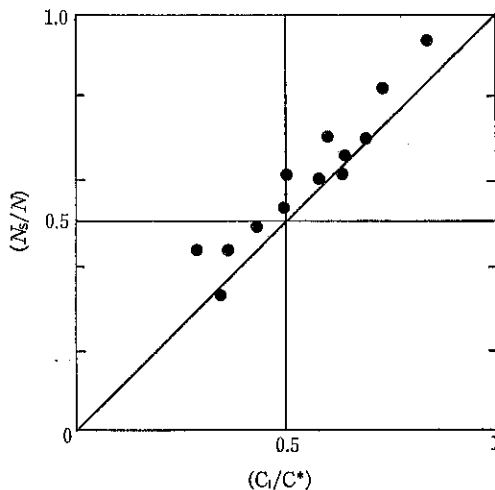


Fig. 28(b) 毛細管内凝縮水量比 (C_i/C^*) 対流れ抵抗比 (N_s/N) の相関 (吸着性材料: 活性アルミナⅠの乾燥実験より)

うに ψ が 0 に近づくにつれて急激に増大するが未だ一般化はできていない。我々は細孔の極めて小さい多孔質材料さらに吸着性材料であるアルミナ素焼Ⅱ²⁷⁾と活性アルミナ棒Ⅰ²⁸⁾について行った乾燥実験の結果(後述)を整理して、Fig. 28 (a), (b)に示すように、いずれもかなりの近似ではあるが、

$$N_s/N = \psi \quad (53)$$

の関係をえた。なお、図中の横軸における C は含水率

(kg-水/kg-固体)であり、(a)の C_c と C^* はそれぞれ Fig. 3 における $p_c \sim \varphi$ 曲線の $\varphi = \varphi_c$ および $\varphi = 1$ (飽和)に対応し、横軸の値は ψ (式(4)より)である。(b)の C_i は吸着水中毛細管中を移動できる凝縮水量を示し、横軸の値 C_i/C^* は非親水性材料の ψ に対応する値である。式(25)と(53)より

$$J_l = -\rho_w K_{cs} \psi^4 (\mu_s/\mu) (\sigma/\sigma_s)^2 \left[\frac{\int_0^1 p_c d\psi}{\int_0^\psi p_c d\psi} \right]^2 \frac{dp_c}{d\psi} \frac{d\psi}{dx} = -\rho_w D_l d\psi/dx \quad (54)$$

をえる。毛管水の移動係数 D_l は乾燥の実験によることなく求められる物理的意義を有する値である。この D_l を用いて J_l を知れば材料内水分分布が計算できる。なお定率期間にあっては J_l は式(7)により簡単に求められ、この期間の水分分布曲線を計算できる。

水銀ポロシメーターを用いて材料空隙容積対圧力の関係から空隙容積 V 分布に従って比表面積 S 分布を求める場合、これらの値は全体の値であるから、水の流れうる有効値として式(54)の比表面積比の項には $\{(S_T - S_c)/(S - S_c)\}^2$ を、 ψ^4 の項には $\{(\varphi - \varphi_c)/(1 - \varphi)\}^4$ あるいは $\{(C - C_c)/(C^* - C_c)\}^4$ を用いる注意が必要である。添字 c は水の流れのとまる φ_c に対応するそれぞれの値を示している。

また式(54)の p_c の代りに Kelvin 式

$$\ln(p_v/p_w) = 2\sigma/R_w T \rho_w r \quad (55)$$

(R_w : 水蒸気のガス定数, ρ_w : 水の密度)に $p_c = 2\sigma/r$ をいれると

$$\ln(p_v/p_w) = p_c/R_w T \rho_w \quad (56)$$

$$dp_c/d\psi = -(R_w T \rho_w/p_v) dp_v/d\psi \quad (57)$$

となり、式(54)の $dp_c/d\psi$ の代りに上式をいれて用いることができる。この場合は温度 T がはいるので、式(54)においては温度による補正項としてさらに (T/T_s) を掛ける必要がある。

2. Krischer のモデルにより解析¹⁾

Krischer は多孔性材料および粒状材料層の乾燥を行う際の液状水の移動について式(54)と同形式の

$$J_l = -\kappa \rho_w \partial \varphi_v / \partial x \quad (58)$$

あるいは

$$\partial \varphi_v / \partial t = \partial / \partial x (\kappa \partial \varphi_v / \partial x) \quad (58')$$

とし、毛管水の移動係数 κ (m^2/s) に物理的意義を与えた最初の人である。ここに φ_v は容積含水率 (m^3 -水/ m^3 -層容積) で空隙基準容積含水率 φ とは $\varphi_v = \varphi \varepsilon_T$ の関係がある。

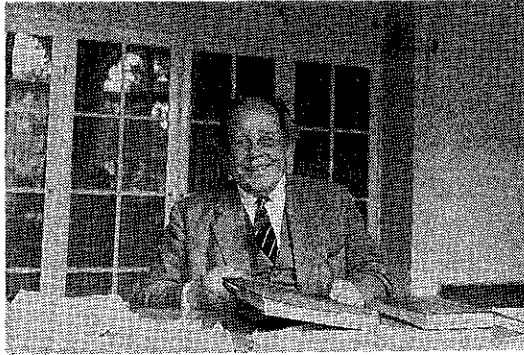


Photo. 1 O. Krischer 教授
(ドイツ・ダルムシュタット工科大学)

Krischer はドイツの Darmstadt 工科大学の教授であり、私は親しく教えを受けた。1976年77歳で逝去されたが、同教授を偲んで肖像を Photo. 1 に掲げる。

Krischer は 1938年に Darcy の法則を各毛細管に適用しその集合として流量を計算する方法を示した。Fig. 1 に示し、また II. 1. に述べた Krischer モデルを用いての解析である。同モデルによると材料表面に向かってとった任意の高さにおける含水率 φ_v は

$$\varphi_v = \int_{r_{\min}}^{r_x} r^2 \pi dn = \int_{r_{\min}}^{r_x} r^2 \pi (dn/dr) dr \quad (59)$$

$$\text{最大含水率 } \varphi_{v\max} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^2 \pi (dn/dr) dr = \varepsilon_T \quad (60)$$

毛管吸引力 $p_c = 2\sigma/r$ であるから

$$dp_c/dx = -(2\sigma/r_x^2) dr_x/dx \quad (61)$$

各毛細管の内を流れる水の力のつりあいから式(5)が成立し、毛管では $p_c \gg \rho_w g$ なので式(6)から、 $(dp_c/dx) = (dp_f/dx)$ となる。毛細管を流れる水(速度 u)が層流であり、 μ_l を水の粘度とすると

$$(dp_f/dx) = 8\mu_l u/r^2 \quad (62)$$

これらをまとめると

$$-(2\sigma/r_x^2) dr_x/dx = 8\mu_l u/r^2 \quad (63)$$

$$u = r^2/8\mu_l \{ -(2\sigma/r_x^2) (dr_x/dx) \} \quad (64)$$

x 面を通して流れる水量 J_l は

$$J_l = \rho_w \int_{r_{\min}}^{r_x} r^2 \pi u (dn/dr) dr = (\rho_w \pi/8\mu_l) \{ -(2\sigma/r_x^2) (dr_x/dx) \} \int_{r_{\min}}^{r_x} r^4 (dn/dr) dr \quad (65)$$

一方、式(58)と(59)より

$$J_l = -\rho_w \kappa \partial \varphi_v / \partial x = -\rho_w \kappa r^2 \pi (dn/dr)_{rx} (dr_x/dx) \quad (66)$$

であるから

$$\kappa = \frac{(2\sigma/r_x^2) (dr_x/dx) \int_{r_{\min}}^{r_x} r^4 (dn/dr) dr}{8\mu_l (dr_x/dx) r_x^2 (dn/dr)_{rx}} \times [1/\mu_{lf}]$$

$$= (\sigma/4\mu_l) \frac{\int_{r_{\min}}^{r_x} r^4 (dn/dr) dr}{\{ r^4 (dn/dr)_{rx} \}} \times [1/\mu_{lf}] \quad (67)$$

κ は毛細管分布にのみ依存し、流路の屈曲係数 μ_{lf} を知れば κ が求められる。毛細管分布から $\kappa \mu_{lf}$ が求まり、一方、乾燥実験から κ が求まるので、この両者を φ_v に対して打点すると、各種材料について $\mu_{lf} = (\kappa \mu_{lf}/\kappa)$ として μ_{lf} が求まり、屋根瓦 ($\rho_b = 1880$) で 250、空隙の多い素焼粘土 ($\rho_b = 650$) で 15 で含水率にかかわらず一定であるとした²⁹⁾。Fig. 29 に屋根瓦についての例を示す。毛細管に含まれる水は最小径のものまで全量表面まで流れ、それ以降蒸発面後退を起こして減率期間にはいるとするものである。これらを知れば外部条件から一定の乾燥速度の定まる定率乾燥速度では材料内の水分分布が計算される。

なお、 p_c に対して重力項 $\rho_w g$ が無視できない場合には dx 間の力のつりあいから

$$(dp_c/dx) dx - \rho_w g dx = (dp_f/dx) dx = (8\mu_l u/r^2) dx - (2\sigma/r_x^2) (dr_x/dx) - \rho_w g = 8\mu_l u/r^2 \quad (68)$$

$$u = r^2/8\mu_l \{ -\rho_w g - (2\sigma/r_x^2) (dr_x/dx) \} \quad (69)$$

として同様に、 J_l の計算を進めればよい。

Krischer の大学は第 2 次大戦の惨禍を受けて壊滅したが研究室を再興して、1959年に弟子 Mahler 博士と共にその実験を完成した。この間実に 21 年の経過がある。なお Krischer は 1963 年に Die wissenschaftlichen

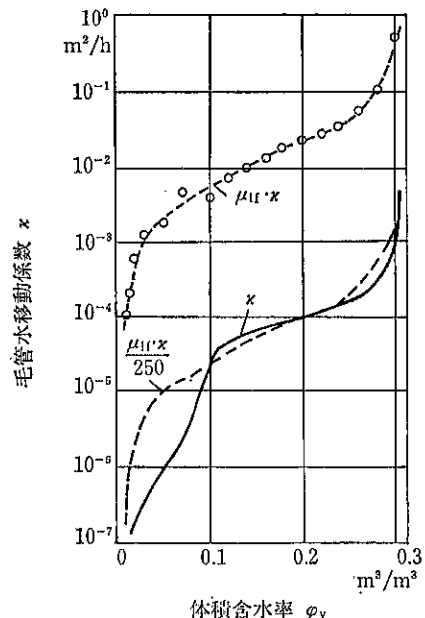


Fig. 29 屋根瓦の毛管水移動係数 κ ²⁹⁾
(見掛密度 1880 kg/m³)

Grundlagen der Trocknungstechnik を出版した。現在は弟子の W. Kast 教授との共著となって第3版が出版されている (Springer Verlag) が世界的名著の一つである。

4.3 材料内の蒸気の移動

1. 基礎的事項—蒸気の拡散と流れ

材料内で発生した蒸気が乾き層を通して一方拡散する場合の研究は1961年 Mason らにより始められ、Scott ら³¹⁾、Gunn ら³²⁾、その他多くの人により行われた。Mason ら³⁰⁾は Dusty-gas モデルに基づいて、 i -成分の移動流束 j_i (mol/sm²) は (A-1) によるとした。

$$j_i = j_i^d + Y_i j^f \quad (\text{A-1})$$

j_i^d は等圧拡散のモル流束、 Y_i は i 成分のモル分率、 j^f は全体の粘性流束であり、乾燥の場合成分は蒸気と空気であるから、それぞれについて、

$$j_v = j_v^d + Y_v j^f \quad (\text{A-2})$$

$$j_a = j_a^d + Y_a j^f \quad (\text{A-3})$$

等圧における蒸気と空気の拡散流束は

$$\frac{1}{D_{vae}} (Y_a j_v^d - Y_v j_a^d) + \frac{1}{D_{kve}} j_v^d = -\frac{1}{RT} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{A-4})$$

$$\frac{1}{D_{vae}} (Y_v j_a^d - Y_a j_v^d) + \frac{1}{D_{kae}} j_a^d = -\frac{1}{RT} \frac{dp_a}{dx} \quad (\text{A-5})$$

D_{vae} は水蒸気-空気の分子有効拡散係数 (m²/s)、 D_{kve} は水蒸気の Knudsen 有効拡散係数 (m²/s)、 D_{kae} は空気のそれである。 p_v 、 p_a は水蒸気と空気の圧力 (Pa)、 R はガス定数、 T は温度 (K)、 x は移動方向距離 (m)。 (A-4) と (A-5) を加えると

$$\frac{1}{D_{kve}} j_v^d + \frac{1}{D_{kae}} j_a^d = -\frac{1}{RT} \left(\frac{dp_v}{dx} + \frac{dp_a}{dx} \right) \quad (\text{A-6})$$

さらに粘性流束 j^f は

$$j^f = -\frac{B_0 p_t}{\mu_{mix} RT} \frac{dp_t}{dx} \quad (\text{A-7})$$

で示される。 p_t は全圧、 B_0 は粘性流の流れ係数 (m²)、 μ_{mix} は混合ガスの粘度 (Pa s) である。

乾燥においては空気流束 $j_a = 0$ とすると、水蒸気流束 j_v は (A-1) (A-2) (A-7) を (A-6) にいれて (A-8) となる。

$$j_v = -\frac{D_{kve}}{RT} \left[1 + \left(\frac{p_v}{D_{kve}} + \frac{p_t - p_v}{D_{kae}} \right) \frac{B_0}{\mu_{mix}} \right] \frac{dp_t}{dx} \\ = -Q \frac{dp_t}{dx} \quad (\text{A-8})$$

また (A-8) に (A-2) (A-3) をいれ、 $j_a = 0$ とし、 $dp_v/dx = dp_t/dx - dp_a/dx$ をいれると、

$$j_v = \frac{p_t D_{vae}}{RT} \left\{ \frac{1}{(p_v - p_t)} \frac{dp_v}{dx} + \left(\frac{1}{p_t} + \frac{B_0}{D_{kae} \mu_{mix}} \right) \frac{dp_t}{dx} \right\} \quad (\text{A-9})$$

ついで p_t と p_v の関係を求める。

(A-4) (A-5) を変形すると

$$j_v^d = -\frac{D_{ve}}{RT} \frac{dp_v}{dx} + Y_v \frac{D_{ve}}{D_{vae}} j_t^d \quad (\text{A-1})$$

$$j_a^d = -\frac{D_{ae}}{RT} \frac{dp_a}{dx} + Y_a \frac{D_{ae}}{D_{vae}} j_t^d \quad (\text{A-11})$$

ただし

$$(1/D_{ia}) = (1/D_{kie}) + (1/D_{vae})$$

これらを加えると、拡散による全流束 j_t^d は

$$j_t^d = -\frac{1}{RT} \frac{D_{ve} \frac{dp_v}{dx} + D_{ae} \frac{dp_a}{dx}}{1 - \frac{D_{ve}}{D_{vae}} Y_v - \frac{D_{ae}}{D_{vae}} Y_a} \quad (\text{A-12})$$

(A-12) を (A-11) にいれると

$$j_a^d = -\frac{D_{ae}}{RT} \frac{dp_a}{dx} - \frac{Y_a}{RT} \frac{D_{ae}}{D_{vae}} \frac{D_{ve} \frac{dp_v}{dx} + D_{ae} \frac{dp_a}{dx}}{1 - \frac{D_{ve}}{D_{vae}} Y_v - \frac{D_{ae}}{D_{vae}} Y_a} \quad (\text{A-13})$$

空気の全流束 $j_a = 0$ とすると、

$$j_a^d = -Y_a j^f \quad (\text{A-14})$$

(A-7) (A-13) を (A-14) にいれると、 p_t と p_v の関係を (A-15) のように得る。

$$\frac{dp_t}{dp_v} = \frac{D_{ae} - \frac{D_{ae}(D_{ve} - D_{ae})(p_t - p_v)}{(D_{vae} - D_{ae})p_t + (D_{ae} - D_{ve})p_v}}{D_{ae} + \frac{B_0}{\mu_{mix}} (p_t - p_v)} \quad (\text{A-15})$$

(A-8) (A-15) から j_v は

$$j_v = -Q \frac{dp_t}{dp_v} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{A-16})$$

乾燥において乾き層を移動する水蒸気の質量流束 J_v (kg-水蒸気/m² s) は

$$J_v = -M_v j_v = -M_v Q \frac{dp_t}{dp_v} \frac{dp_v}{dx} = -M_v Q \frac{dp_t}{dx} \quad (\text{A-17})$$

で与えられる。 $(M_v$: 水の分子量)

材料内の全圧勾配が無視できる場合については、(A-6) は

$$j_t^d = -\frac{D_{kve}}{RT} j_v^d \quad (\text{A-18})$$

となり、これを (A-4) に代入して

$$j_v = -\frac{D_{kve}}{RT} \frac{D_{vae}}{D_{vae} + [(p_t - p_v)/p_t] D_{kve} + (p_v/p_t) D_{kae}} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{A-19})$$

この式は積分されて、表面と距離 δ の間の質量速度 J_v (kg-水蒸気/m²s) は、

$$J_v = -\frac{M_v p_t D_{vae} \ln \left\{ \frac{1 - \alpha (p_{vs}/p_t) + (D_{vae}/D_{kve})}{1 - \alpha (p_{v\delta}/p_t) + (D_{vae}/D_{kve})} \right\}}{RT\alpha\delta}$$

$$\alpha = 1 - (M_v/M_a)^{1/2} \quad (\text{A-20})$$

p_{vs} , $p_{v\delta}$ は表面と δ における水蒸気圧, M_v , M_a は水蒸気と空気の分子量である。

2. 移動物性値の測定

1. のなかででてくる各種移動物性値のうち, i. ガス粘性流の流れ係数 B_0 (m²) と Knudsen 有効拡散係数 D_{kve} (m²/s) の測定については定常法により 田門ら³³⁾が, また擬定常法である定容量法について今駒ら³⁴⁾が装置の図と操作を丁寧に説明している. ii. 分子有効拡散係数 D_{vae} (m²/s) についてはよく知られている Wicke-Kallenbach 法³⁵⁾の他に浅枝ら³⁶⁾は極めて巧みな方法により簡単に測定する装置を考案して操作を説明している. 本文ではその詳細の記述は行わないで各原報に譲るが, これら物性値の正確な測定の重要性は十分に認識されるべきである。

4.4 乾燥機構 (桐栄・岡崎モデル)²⁷⁾

我々のモデル²⁷⁾による乾燥の際の水分移動機構を Fig. 30 のように考える。

1. 定率乾燥速度期間

この期間の水分移動速度 J_l (kg-水/m²s) は式(54)にしたがって再記すれば

$$J_l = -\rho_w K_s \psi^A (\mu_s/\mu) (\sigma/\sigma_s)^2 \left[\frac{\int_0^1 p_c d\psi}{\int_0^\psi p_c d\psi} \right]^2$$

$$\frac{dp_c}{d\psi} \frac{d\psi}{dx} = -\rho_w D_l d\psi/dx \quad (54)$$

で示される。乾燥速度が一定で表面含水率が $\psi=0$ ($\varphi=\varphi_c$) まで継続する。式(54)は次式で表現される。

$$\partial\psi/\partial t = \partial/\partial x (D_l \partial\psi/\partial x) \quad (70)$$

$$\text{I. C. } \psi = 1.0; D \leq x \leq L; t = 0$$

$$\text{B. C. } -\rho_w D_l (\partial\psi/\partial x) = k \left(\frac{p_{vs}}{R_w T_a} - \frac{p_{va}}{R_w T_s} \right) \quad (71)$$

$$x = 0; 0 \leq t \leq t_c$$

$$D_l \partial\psi/\partial x = 0; x = L; 0 < t \leq t_c \quad (72)$$

p_{vs} は表面温度 (一定) に対する飽和蒸気圧で熱風条件により定まる。 k は境膜物質移動係数, p_{va} は熱風中の水蒸気圧 (Pa), R_w は水蒸気 1kg あたりのガス定数 ($R_w = R/M_v$) である。

2. 減率乾燥速度期間

表面含水率が φ_c に到達した瞬間に表面含水率は 0 になり, 蒸発面の後退を開始する。この期間材料層は乾き圏と湿り圏に 2 分される。湿り圏では内部よりの毛管水

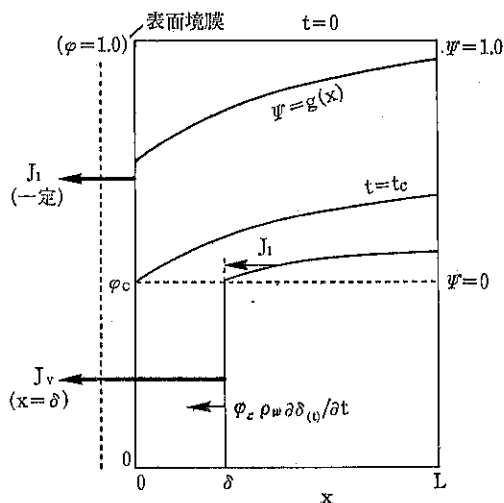


Fig. 30 乾燥機構モデル

の移動に乾き面の後退による水分が加わり, 両圏の界面で気化する。乾き圏では蒸発した蒸気が表面へ主として拡散により移動する。

a. 湿り圏 1. と同様に扱えて

$$\partial\psi/\partial t = \partial/\partial x (D_l \partial\psi/\partial x) \quad (70)$$

$$\text{I. C. } \psi_s = 0; \psi = g(x); t = t_c$$

ψ_s は表面の ψ の値, $g(x)$ は限界含水率における含水率分布である。

$$\text{B. C. } J_v = -\rho_w \{ D_l \partial\psi/\partial x + \varphi_c d\delta(t)/dt \} \quad (73)$$

$$x = \delta; t > t_c;$$

$$D_l \partial\psi/\partial x = 0; x = L; t > t_c \quad (74)$$

b. 乾き圏 等圧拡散として扱えるので式 (A-19) を J_v (kg/m²s) で表現すると

$$J_v = -(D_{kve} M_v / RT) D_{vae} [D_{vae} + \{ (p_t - p_v) / p_t \} D_{kve} + (p_v / p_t) D_{kve}] dp_v/dx = f(p_{vs}, p_{v\delta}, \delta) \quad (75)$$

$$\text{I. C. } p_{vs} = p_v \text{ (定率期間の値); } \delta = 0; t = t_c$$

$$\text{B. C. } J_v = -k \left(\frac{p_{vs}}{R_w T_a} - \frac{p_{va}}{R_w T_s} \right) \quad (76)$$

$$; x = 0; t > t_c$$

これらの諸式を数値計算法 (implicit infinite difference technique) により解く²⁷⁾。定率期間は材料表面含水率を時間に対して答試法で求めるが, 減率期間は 2 点境界値問題となるのでより複雑な答試法をくり返さねばならない。

次に実験例をあげて本モデルを検証する。

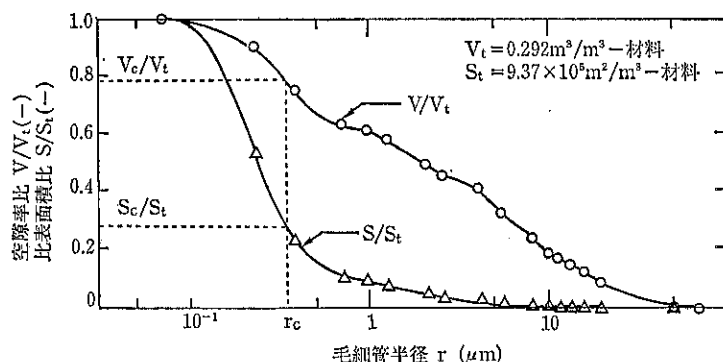


Fig. 31 空隙累積分布と比表面累積分布（アルミナ素焼II）

4.5 乾燥実験例とモデルの検証

1. アルミナ素焼II（角柱）^{2b), 2c), 27)}

断面 43×30 長さ 100 mm の角柱の上面からの乾燥実験を行った。材料真密度 $\rho_s = 3910 \text{ kg/m}^3$ 、見掛け密度 $\rho_b = 2780$ 、空隙率 $\varepsilon_T = 0.29$ であり、有効熱伝導度は極めて大きく、 $\lambda_o = 4.54 \text{ W/mK}$

細孔容積の分布は水銀ポロシメーターを用いて測定して結果を Fig. 31 に示す。毛細管径は主に $0.2 \sim 7 \mu\text{m}$ にあり、全比表面積は $9.37 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ である。材料は水で飽和 ($C_s = 0.10 \text{ kg-水/kg-固体}$) する。

材料の含水率分布はその電気容量が含水率により大きくかつほぼ直線に近く変化することに着目して、角柱の長軸方向に18枚の電極を装着し、局所含水率の時間的変化を連続して正確に測定^{2, b)}した。乾燥条件は熱風温度 $T_a = 315 \text{ K}$ 、空気の水蒸気分圧 $p_{va} = 7.94 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、上面通過の風速 $v_a = 10.5 \text{ m/s}$ である。

分子有効拡散係数 $D_{vae} = 1.02 \times 10^{-5} T^{1.75} p_t^{1.0} (\text{m}^2/\text{s})$ と測定され、方法は文献34) によった。また Knudsen 有効拡散係数 $D_{kve} = 3.38 \times 10^{-6} T^{1/2} (\text{m}^2/\text{s})$ 、粘性流れ係数 $B_0 = 5.58 \times 10^{-14} (\text{m}^2)$ と測定され、方法は文献31) によった。

含水率分布の変化を Fig. 32 に乾燥曲線と材料温度の変化を Fig. 33 に示す。含水率分布は明らかに蒸発面の後退を示しているのに対して、温度分布には後退による急激な温度上昇は全くなく、表面と底面の温度差は終始 1.1 K 程度にあった。これは λ_o が極めて大きいためである。なお、表面蒸発期間は 5.5 時間継続してそのあと減率にはいる。また含水率分布より、毛管水移動のなくなる含水率 $\varphi_c = 0.22$ ととることができる。水銀ポロシメーターを用いたことと、 λ_o の大きかったことで φ_c の値を他の方法で決定することはできなかった。

ついでこの実験に対して、 φ_c 以外は全く乾燥実験に

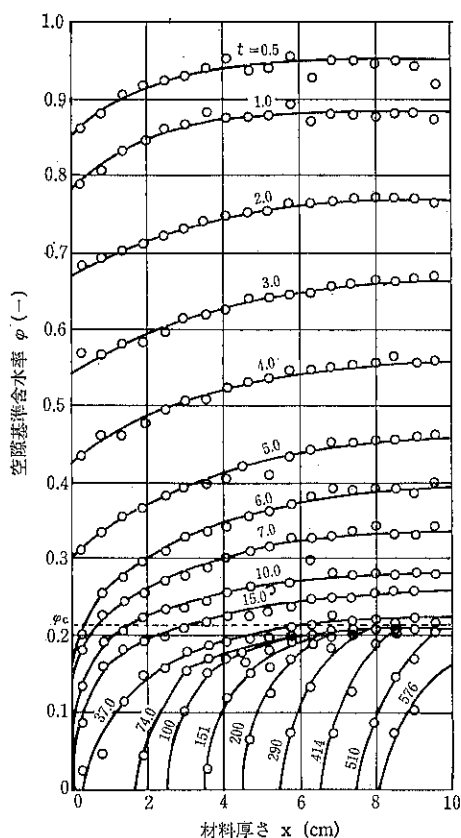


Fig. 32 アルミナ素焼II（角柱）水分分布
($T_a = 315 \text{ K}$, $p_{va} = 7.94 \times 10^2 \text{ Pa}$, $v_a = 10.5 \text{ m/s}$, $\rho_b = 2780 \text{ kg/m}^3$, $\varepsilon_T = 0.29$)

よることなく、2.2~2.4 に述べた方法により、数値計算を行い、材料の水分分布と乾燥曲線を得た。その結果を Fig. 34 に示した。水分分布には Fig. 32 に示した実験値を打点して比較してある。 φ_c 以上の含水率では両者は極めて良好な一致を得た。減率期間にはいると計算

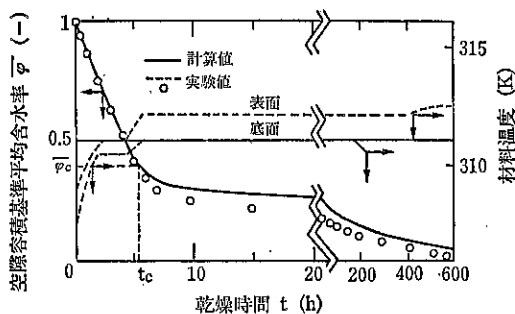


Fig. 33 乾燥曲線と材料温度 (アルミナ素焼II)

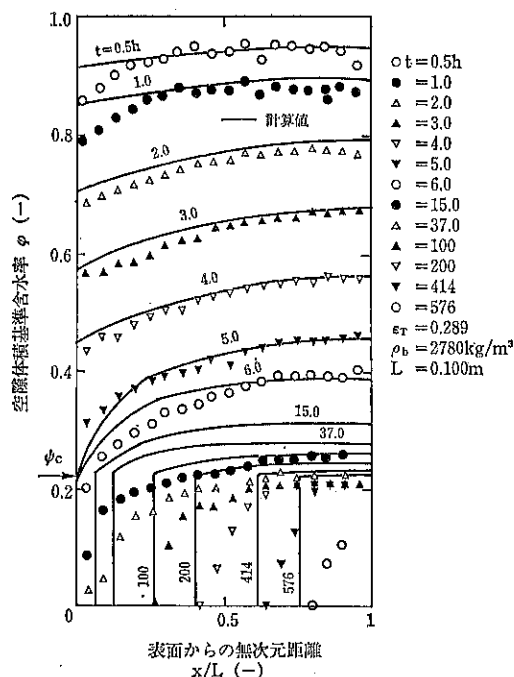


Fig. 34 含水率分布曲線 (計算曲線と実験値の比較)

での乾燥が遅くなっている。これは φ_c 以下では全く水が動かないとするモデルによったためである。しかし含水率 0 となる時間は実験と計算はよく一致している。これらは我々のモデルの妥当性を示している。なお、全圧の増加は最大が底面で 35 Pa と計算され、材料中に生ずる全圧勾配による蒸気移動流束を含めた計算も行ったが、その影響はこの場合等圧とした場合より約 3% 多くなるにすぎない。

2. 粘土素焼 I (球)⁸⁷⁾

a. 実験結果 粘土に活性炭粉を混入し、焼結したあと炭を燃焼させて作成した球を水で空隙を飽和させて熱風気流中に懸吊して乾燥する。球半径 $R_0 = 0.014$ m, 見

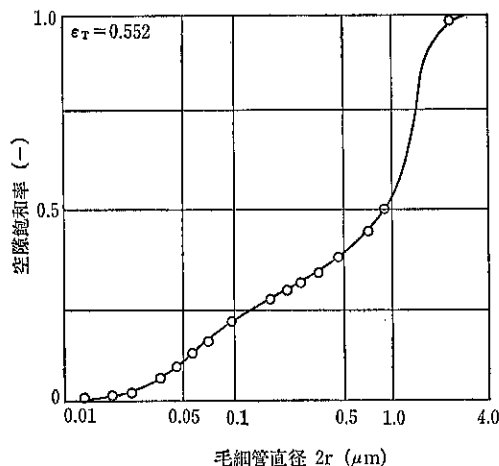


Fig. 35 粘土素焼 I の毛細管分布

掛密度 $\rho_b = 1200$ kg/m³, 全空隙率 $\varepsilon_T = 0.552$ で、例に示す乾燥条件は、 $T_a = 373$ K, $H_a = 0.0088$ kg-水/kg-乾燥空気, $v_a = 0.30$ m/s である。球の細孔分布の測定の結果、毛細管直径は主に 0.03~2 μm の間にあり、細孔分布を Fig. 35 に示す。

この球の乾燥による水分減少、球内 3 点での材料温度変化、さらに水蒸気凝縮を最小にするように注意して、材料内 3 点での全圧の変化を測定して Fig. 36 に示した。図中 r は中心よりの距離 r を R_0 で無次元化 ($r = r/R_0$) したものである。各点における圧力の上昇と下降は Sato ら³⁸⁾の報告と異なっているが、これは細孔構造

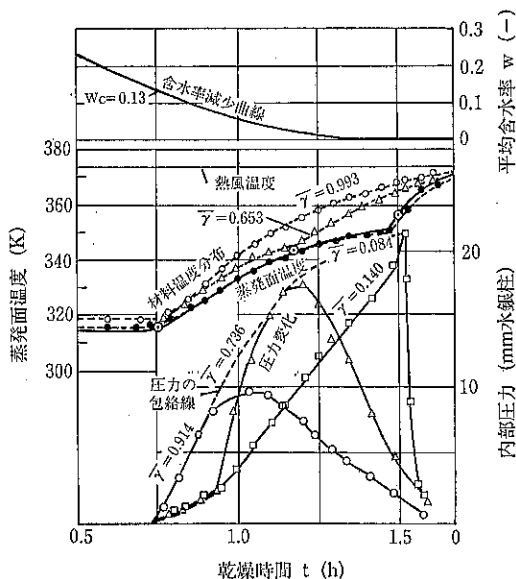


Fig. 36 粘土素焼 I (球) の乾燥曲線と材料温度と材料内全圧の変化

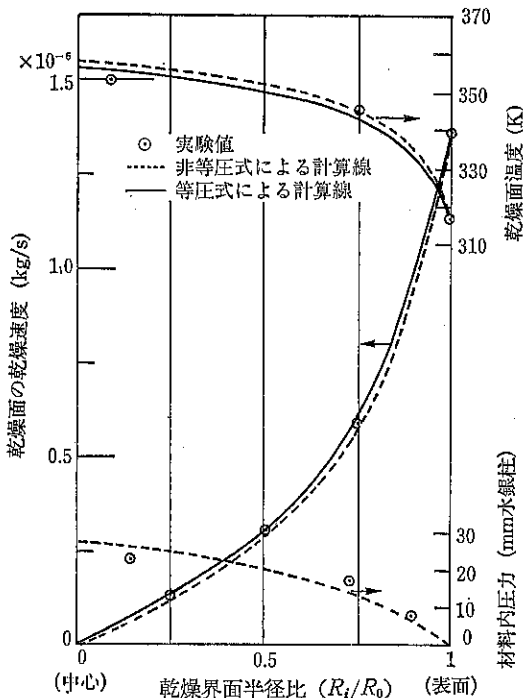


Fig. 37 粘土素焼 I (球) の減率乾燥期間の乾燥界面 R_i における乾燥速度, 材料内圧力, 材料温度の実験値と計算線の比較

の差によると考えられる。各点の圧力値の最大値を結んだ包絡線を描き、各距離での最大値がこの線から外れる時間を蒸発面の通過時間とする。材料温度は蒸発面の通過後急激に上昇し、蒸発面の温度は漸近到達温度に近づく。両者の時間を τ に対して打点すると一つの曲線にのり蒸発面通過時間としてよいことを示した。

乾燥の初期含水率 $w_i = 0.295$ で限界含水率 $w_e = 0.13$ まで定率期間で、この間材料温度は一定で、材料内圧力は大気圧に等しい。材料内圧力上昇は球中心で最大で 22mm 水銀柱であった。

減率期間では乾燥に従って蒸発面の後退するモデルが適用できる。Fig. 37 に乾燥界面半径 R_i における乾燥速度を含水率減少曲線から求めて数点打点し、材料温度と全圧とはその場所を蒸発面が通過するときの値を打点した。

b. 実験結果の解析

材料の移動物性値はアルミナ素焼のときと同様に測定した。有効熱伝導度 $\lambda_e = 0.335 \text{ W/mK}$, Knudsen 有効拡散係数 $D_{kne} = 0.37 \times 10^{-4}$, $D_{kso} = 0.287 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (341K), ガスの粘性流れ係数 $B_0 = 8.46 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, 分子有効拡散係数 $D_{vae} = 5.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (343K) である。

材料内の物質・熱移動はいずれも擬定常近似的で扱

う。

乾き面の半径 r での球面の蒸気移動流束を J_v ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) で示し、4.3. における式 (A-8) を球座標の

$$r^2 J_v = -\frac{r^2 M_v D_{kve}}{RT} \left[1 + \left(\frac{p_v}{D_{kve}} + \frac{p_t - p_v}{D_{kso}} \right) \frac{B_0}{\mu_{mix}} \right]$$

$$\frac{dp_t}{dr} \quad (i)$$

とし、式 (A-9) を

$$r^2 J_v = \frac{r^2 M_v p_t D_{vae}}{RT} \left\{ \frac{1}{(p_v - p_t)} \frac{dp_v}{dr} + \left(\frac{1}{p_t} + \frac{B_0}{D_{kso} \mu_{mix}} \right) \frac{dp_t}{dr} \right\} \quad (ii)$$

$$r^2 J_v = \text{一定} \quad (iii)$$

とする。 M_v ; 水蒸気の分子量, μ_{mix} ; 含水蒸気空気粘度。

同じく熱移動については球内の蒸発界面の半径を R_i その場の温度を T_i とし、球表面境界の伝熱係数を h とすると、熱風より蒸発界面への伝熱量 q は乾き面の顕熱上昇量を無視すると

$$q = 4\pi (T_a - T_i) / \{ (1/R_0^2 h + (1/R_i - 1/R_0) / \lambda_e) \} \quad (iv)$$

この熱により J_v の蒸発が起こるとして

$$q = 4\pi r^2 J_v \tau_i \quad (v)$$

τ_i は T_i における蒸発潜熱である。また p_v の球表面 R_0 での値 p_{vs} は境界物質移動の式

$$r^2 J_v = R_0^2 k (M_v p_{vs} / RT_a - M_v p_{va} / RT_a) \quad (vi)$$

から与えられる。 h と k は式(20)より得られる。 T_{av} は定率期間中の表面温度と球中心の蒸発温度 (漸近到達温度にほぼ等しい) の平均値とする。

これらの式による計算手法は最初に R_i を定め、ついで $r^2 J_v$ を仮定し (iv) (v) より仮の T_i を求める。一方 (i) (ii) (iii) を連立させて p_t と p_v の材料内分布を求める。 p_v の初期値は (vi) から計算される。 R_i における p_v を飽和蒸気圧とする T'_i が平衡関係から求まるがこれが T_i と等しくなるよう答試法を行う。材料内を等圧とする場合には (i) (ii) の代りに式 (A-19) を球座標に直し、これを R_i と R_0 の間に積分した式と (iii) (iv) (v) (vi) を用いて同様の手段で計算する。Fig. 37 に示すように計算結果は実験とかなり良好な一致を示す。また浅枝ら³⁹⁾は熱風、過熱水蒸気および真空乾燥の際の乾燥界面での乾燥速度を等圧と非等圧の場合について計算し、いずれの場合も差は僅小であるが、全圧が数十 mm 水銀柱以下では、等圧の計算では過大な値となり、非等圧の扱いが必要であることを示した。

なお、Sato ら³⁹⁾は本実験と同様の実験を行って、球中心の圧力変化と材料内蒸発面の温度変化に関し、すぐれた解析結果を与えた。

引用文献

- 1) Krischer O.: Z. VDI Bd. **82**, 373 (1938)
- 2) Toei R. and M. Okazaki: (a) Preprint of 62nd National Meeting of A. I. Ch. E. (1967), (b) J. Eng. Phys. **19** 464 (Russian.) (1970), [English Edition: **19** 1123 (1970)], (c) Toei R.: "Advances in Drying vol. 2" p. 269, Hemisphere, New York (1973)
- 3) 大谷茂盛・前田四郎: 化学工学**31** (5) 463 (1967)
- 4) Bruggemann D. A. G.: Ann. Phys. **24**, 636 (1935)
- 5) Okazaki M., I. Itoh and R. Toei: AIChE. Sympo. Series vol. 73, No. 163, 164 (1977)
- 6) Krischer O. and W. Kast: "Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik (Dritte Auflage)" Springer-Verlag p. 274 (1978)
- 7) Okazaki M., T. Yamasaki, S. Gotoh and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan **14**, No. 3, 183 (1981)
- 8) Okazaki M., T. Yamasaki, T. Ninomiya, H. Nakauchi and R. Toei: Heat Transfer 1982 (Proceedings of 7th Internl. Heat Transfer Conf.) vol. 6, 93 (1982)
- 9) 大谷茂盛・鈴木睦・前田四郎: 化学工学 **27**(9) 638 (1963)
- 10) 化学工学辞典 (改版3版) 415 (1986) 化学工学協会編 (丸善)
- 11) 桐栄良三・林 信也・澤田周三・藤谷 義: 化学工学 **29**(7) 529 (1965)
- 12) 大山義年・山口賢治: 理研報告 **38** 392 (1962) 又は粉体工学便覧 200 (1986) 粉体工学学会, 日刊工業新聞社
- 13) 桐栄良三・岡崎守男・久保田克之・大橋公司・片岡邦夫・水田浩二: 化学工学 **30**(1) 43 (1966)
- 14) Ranz W. E. and W. R. Marshall: Chem. Eng. Progr. **48**, 141, 173 (1953)
- 15) Ackermann von G.: V. D. I. Forschungsheft **382**, 1 (1937)
- 16) Colburn A. P. and T. B. Drew: Trans A. I. Ch. E. **33**, 197 (1937)
- 17) 桐栄良三: 化学工学**25**, (1) 65 (1961)
- 18) 浅枝正司・桐栄良三: J. Chem. Eng. Japan **12**, (3) 214 (1979)
- 19) 桐栄良三・林信也・長谷川淳・甲斐貞・田中資俊: 化学工学 **28**, (6) 458 (1964)
- 20) Nissan A. H. et. al.: A. I. Ch. E. J. **5**, 103, 344 (1959), **6**, 406 (1960)
- 21) Suzuki M. and S. Maeda: J. Chem. Eng. Japan **1** (1) 26 (1968)
- 22) 遠藤 敦・鈴木 睦・大谷茂盛: 化学工学**34** (3) 299 (1970)
- 23) Maneval J. E. and S. Whitaker: Sixth Internl. Drying Sympo. Proceeding vol. 1 OP. 499 (1988)
- 24) Schlünder E. U.: Ibid vol. 1 OP. 487 (1988)
- 25) 若林嘉一郎・山口信吉・松本利達・三田哲郎: 化学工学論文集 **3**, (2) 189 (1977)
- 26) 大谷茂盛・鈴木 睦・前田四郎: 化学工学**27**, (9) 638 (1963)
- 27) Imakoma H., M. Okazaki and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan **18** (2) 184 (1985)
- 28) Toei R., H. Imakoma, H. Tamon and M. Okazaki: J. Chem. Eng. Japan **16** (5) 384 (1983)
- 29) Krischer O. and K. Mahler: VDI-Forsch.-Heft **473** (1959)
- 30) Mason E. A. and Malinauskas: "Gas Transport in Porous Media: The Dusty Gas Model" Chem. Eng. Monographs vol. **17** 89 Elsevier Science Pub. (1983)
- 31) Scott D. S. and F. A. L. Dullien: A. I. Ch. E. J **8** (1) 113 (1962)
- 32) Gunn R. D. and C. J. King: Ibid **15** (4) 507 (1969)
- 33) Tamon H., S. Kyotani, H. Wada, M. Okazaki and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan **14**, (2) 136 (1981)
- 34) Imakoma H., M. Okazaki and R. Toei: Acta Polytechnica Scandinavia, Chem. Tech. and Metallurgy Series No. **160** (1985)
- 35) Wicke E. and R. Kallenbach: Colloid Z. **79** 135 (1941)
- 36) Asaeda M., M. Nakano and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan **7** (3) 173 (1974)
- 37) 浅枝正司・山田昌治・桐栄良三: 化学工学協会第43年会前刷 456 (1978)
- 38) Sato K., M. Ishida and T. Shirai: J. Chem. Eng. Japan **9** (1) 35 (1976)
- 39) 浅枝正司・山下喜章: 化学工学協会第44年会前刷 223 (1979)

生活性物質の制御放出

Controlled Release of Bioactive Materials

東 條 角 治*
Kakuji Tojo

Abstract

This article deals with the recent advances in controlled release technologies for bioactive materials. The concept of the controlled release is to control the release rate of the active agent from the delivery system to accomplish the maximum effect while keeping undesired side effects to a minimum. The controlled release systems discussed are diffusion-controlled devices, osmotic-controlled tablets, ion-exchange resin systems, biodegradable microspheres and some other applications. There is no doubt that the controlled release products will have a profound effect on our society to improve the quality of life.

はじめに

医薬品、農薬、殺虫剤などの活性成分を、生体や環境にやさしくかつ効果を高めて放出できる制御放出製剤 (Controlled Release System, 以下 CR 製剤) が注目されてきた。すでにいくつかの CR 製剤が、私たちの生活の質 (Quality of Life) を高める製品として、種々の方面で受け入れられるようになった。これらの CR 製剤には、薬剤 (活性物質)、放出エネルギー源、放出プログラムおよび放出制御部が一体となって組み込まれている。粉体工学の立場からは、高度に機能化した粉粒体あるいは知能性粒体と呼べる。本稿では、このような CR 製剤の現状を概説する。

CR (制御放出) の概念

生体のいろいろな部位に投与された製剤から放出された医薬品の活性物質は、胃腸粘膜、皮膚、鼻粘膜などの生体膜を透過し、血管を経て全身の標的部位に到達する。

また、農薬や殺虫剤は、環境 (生物自身および土壌や水中) に分布しながら標的部位に到達する。活性物質の放出が最適制御されないと活性物質がむだに消費されるばかりか、そのトラベリングの過程で生体や生物に害をおよぼしたり環境汚染を引き起こす。

今、医薬品を例に、薬剤の体内移行を Fig. 1 に示す単純な 2-コンパートメントモデルで表現すると、血

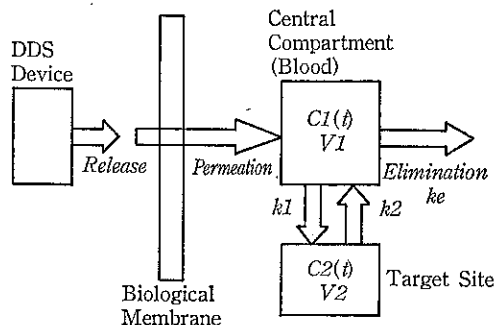


Fig. 1 Traveling of drug molecules released from the controlled release system (ref. 1)

* 九州工業大学情報工学部教授
(〒820 飯塚市川津680-4)
Tel. (0948) 29-7500

中および標的部位の薬物濃度は、次の収支式であたえられる¹⁾。

$$V_1 \frac{dC_1}{dt} = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_r - k_e V_1 C_1 - k_1 V_1 C_1 + k_2 V_2 C_2 \quad (1)$$

$$V_2 \frac{dC_2}{dt} = k_1 V_1 C_1 - k_2 V_2 C_2 \quad (2)$$

ただし、 C_1 ：血中濃度、 C_2 ：標的濃度、 $(dQ/dt)_r$ ：製剤からの放出速度、 V_1 ：血中有効分布容積、 V_2 ：標的有効分布容積、 k_e ：血中内消失速度定数、 k_1 および k_2 ：血中/標的交換速度定数である。一定放出速度 $(dQ/dt)_r$ を仮定し、初期条件 $C_1=C_2=0$ のもとで解くと、

$$C_1(t) = \frac{(dQ/dt)_r}{V_1 k_e} \left\{ \left(1 + \frac{1}{\alpha - \beta} \right) \left((\beta - k_e) e^{-\alpha t} - (\alpha - k_e) e^{-\beta t} \right) \right\} \quad (3)$$

$$C_2(t) = \frac{(dQ/dt)_r k_1}{V_2 k_2 k_e} \left\{ 1 + \frac{1}{\alpha - \beta} (\beta e^{-\alpha t} - \alpha e^{-\beta t}) \right\} \quad (4)$$

ただし、 α 、 β ($\neq \alpha$) は、次式の2実根である。

$$m^2 + (k_1 + k_2 + k_e)m + k_2 k_e = 0 \quad (5)$$

したがって、放出速度が一定に保たれる限り、定常状態の血中あるいは標的濃度は一定に保たれる。また定常に達するまでの時間遅れは、薬物と組織に固有な定数、 k_1 、 k_2 、 k_e 、 V_1 および V_2 に依存する。CRの目的は、標的部位での薬物濃度 $C_2(t)$ を治療に最適に保つよう、体内挙動を考慮して、製剤からの放出速度を制御することである。この場合最適標的濃度は必ずしも一定と限らない。しかし、血中濃度 $C_1(t)$ と治療効果の関係に比べ、標的濃度 $C_2(t)$ と治療効果の関係は十分明らかにされていないのが現状である。そのため、CRの第一目標として、治療効果の期待できる一定血中濃度 $C_1(t)$ を実現するように製剤からの放出速度 $(dQ/dt)_r$ を制御することが普通である。

CR 製剤のデザイン

CR 製剤は形状、基剤（ポリマー）、制御方法など種々の点に注目して、いろいろな立場から分類される。多くの場合、CRのメカニズムは、薬物の基剤内移動現象（拡散と分配）の制御に基づいている。

(1) 拡散制御型の CR 製剤

一般に基剤のマトリックス中に分散している薬物の濃度は、Fickの第2法則に従い、次式で表現される²⁾。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_r r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (6)$$

ただし、 $D_r=0$ で平板、 $\lambda=1$ で円柱、 $\lambda=2$ かつ $D_r=0$ で球である。 D_r および D_x は、半径方向および縦方向の基剤内有効拡散係数で、基剤の内部構造に依存する。等方性マトリックス構造なら $D_r=D_x$ であり、異方性あるいは多層膜構造なら D_r および D_x は位置の関数になる。また、超音波振動、磁力など外部からの強制力やポリマーの膨潤などで基剤の内部構造が変化する場合 D_r および D_x は、位置のみならず時間の関数になる。シリコンエラストマー（例えばPDMS）、ポリエチレン、ヒドロゲルなど多くのポリマー膜について、種々の薬物の膜透過速度が詳しく測定されている。ある基剤について、薬物の拡散係数がわかれば、種々の形状のマトリックス製剤をデザインして広範囲な放出特性が実現できる²⁾。とくに2層マトリックス製剤で、拡散係数の大きい薬物保存層（コア）と拡散係数の小さい放出速度制御膜を重ね合わせれば、レザパー型CR製剤になる。平板、円柱、球のレザパー型製剤が経皮治療システム、皮下埋め込み製剤、マイクロカプセル注射剤などに利用されている。レザパー型CR製剤は、長期にわたり一定放出速度を維持できる利点をもっている。しかし製剤破壊にもなる薬剤や基剤の破裂的放出の生体におよぼす影響（安全性）を十分確認しなければならない。

(2) 浸透圧利用型 CR 製剤

浸透圧利用による制御放出製剤は、OROS (ORal Osmotic System) と呼ばれており、外表面が半透膜で内部に水溶性の補薬とともに活性物質が保存された錠剤である。胃腸管内で製剤表面から水が浸透するにつれ、芯物質である薬物が徐々に溶解し、放出用レーザー小孔から一定速度で放出する。薬物によっては時間遅れを除き初期インパクトを高めるため急速放出用マトリックスコーティングが施される。Figs. 2および3に一例として体重コントロール用錠剤Acutrim（フェニルプロパノルアミンHCl）の内部構造とInVitro放出特性を示した³⁾。pH 1.2およびpH 7.4はそれぞれ胃および小腸のpHである。Fig. 3からわかるように薬物の放出速度はpHに依存せず初期の破裂的放出に続き長時間一定放出が実現されている。

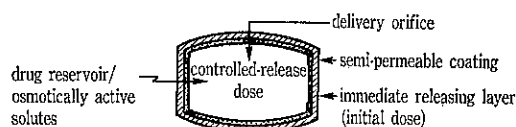


Fig. 2 Oral osmotic controlled release system for weight-control medication (ref. 3)

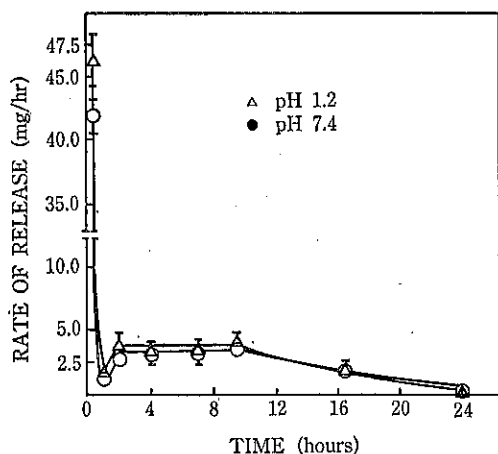


Fig. 3 In vitro release profile of phenylpropanolamine from Acutrim OROS system (ref. 3)

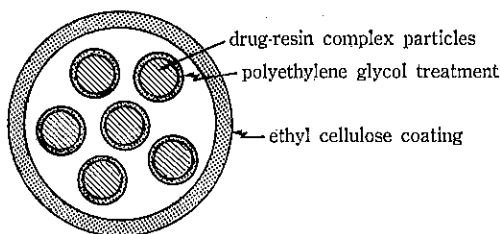


Fig. 4 Polymer-coated drug-resin dispersion CR system (ref. 4)

(3) イオン交換型 CR 製剤

イオン性薬物をイオン交換樹脂に吸着させたサスペンション型液状製剤で、経口投与後、胃腸管内の陽イオンあるいは陰イオンとの交換によって薬物イオンが放出される。必要なら薬物-樹脂複合体は膨潤を抑えるため PEG4000 など表面処理される。さらにエチルセルロースなどの水透過膜でコーティングされる (Fig. 4)。この場合薬物の放出速度はコーティング膜の透過速度で制御される。コーティング粒子と無コーティング粒子を最適配合することによって薬物の放出速度が広範に制御される。Fig. 5 にこのような製剤からの薬物放出量と血中濃度の時間変化を示した^{4,5)}。

(4) 生分解型ポリマー CR 製剤

体内で分解するポリマーの微小粒子やロッドに薬物を分散した注射剤や埋め込み剤であり、レザパー型およびマトリックス型製剤が開発されている。最も多く用いら

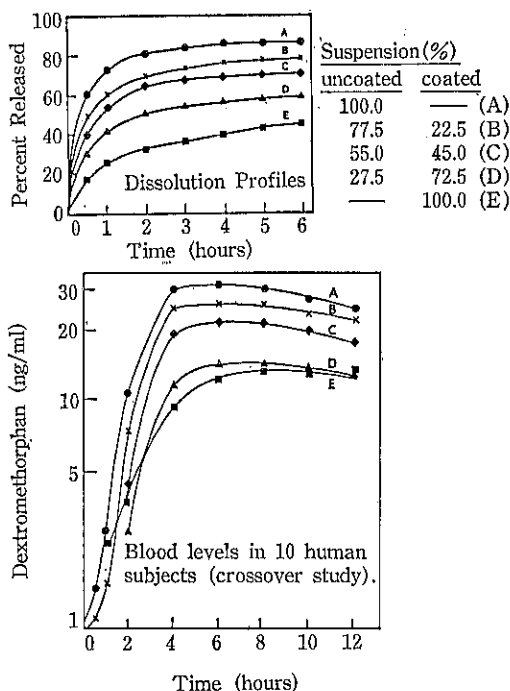


Fig. 5 Dissolution profile and blood level of dextromethorphan from ionexchange CR system (ref. 8)

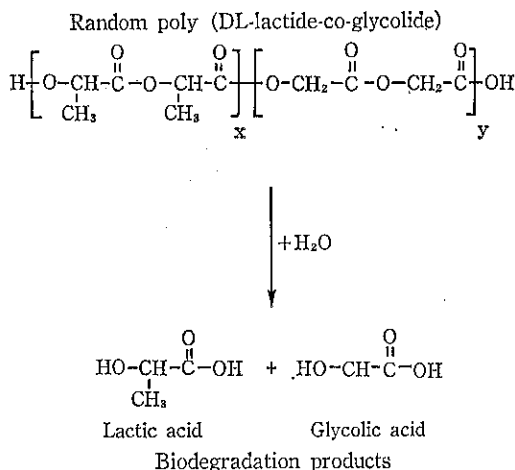


Fig. 6 Chemical structure of poly (lactide-co-glycolide) and its degradation products.

れるポリマーはポリ乳酸、ポリグリコール酸およびそれらの共重合体である (Fig. 6)。マイクロカプセル型 LHRH アナログの 1 月 1 回 PLGA 注射剤が開発され

前立腺癌の治療に有効利用されている。この PLGA マイクロカプセル CR 製剤を使うと薬物 Leuprolide は約 4 週間にわたりほぼ一定速度で放出される⁵⁾。PLGA マイクロカプセルの製造プロセスで塩化メチレンなどの溶剤を使うため製剤からの溶剤の除去が極めて重要である。この他生分解性ロッド製剤は抗癌剤や眼科薬物の埋め込み剤として期待されている⁶⁾。

(5) 医薬外への CR 技術の応用

農薬や殺虫剤の活性物質を環境にやさしく、かつ最も有効に放出する技術が最近とくに重要になってきた。マイクロスフィア、マイクロカプセル、マトリックス片、ホローファイバー、土壌分解性あるいは光分解性ポリマー製剤など積極的に検討されている。BT 菌の CR 殺虫剤、フェロモンや幼若ホルモンの CR 製剤など環境を汚染しない害虫防除システムとして期待されている⁷⁾。これらの技術は1980年初頭にほぼ完成されていたが当時はビジネスとして成功しなかった。最近の地球規模の生態系汚染がクローズアップされるにつれ、また、CR 技術の進歩にともない、環境汚染のない殺虫成分の CR 技術の重要性が理解されるようになった。これらの他に、畜産業（フードや出産制御）、船底防汚剤（塗料）、化粧品、衣料など生活を彩る多くの分野に CR 技術が有効利用されている。

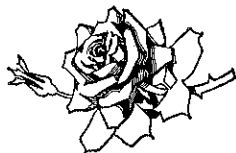
おわりに

薬物や殺虫剤などの安全で効果的な制御放出剤のい

くつかを概説した。粉粒体工学の新しい一分野として CR 技術を理解していただければ幸いである。紙面の都合で本稿では省略したが、とくに最近の CR 技術は、濃度や放出速度の定値制御から動的時間制御へ大きく発展しつつある。機能性粉粒体から知能性粉粒体への発展である。生体にとって異粒子としての薬物から、情報分子としての薬物になり、さらに情報処理システムとしての CR 製剤が生まれようとしている。この成否は、粉粒体工学のソフトとハードのさらなる発展にかかっている。

引用文献

- 1) 東條角治, ケミカルエンジニアリング, **37**, 69 (1992).
- 2) 東條角治, 粉体工学, **27**, 761 (1990).
- 3) J. C. Liu, M. Farber, Y. W. Chien, Drug Dev. Ind. Pharm., **10**, 1639 (1984).
- 4) Y. W. Chien, Drug Dev. Ind. Pharm., **9**, 1291 (1983).
- 5) H. Okada, T. Heya, Y. Ogawa, T. Shimamoto, J. Pharmacol. Exp. Therapeut. **244**, 744 (1988).
- 6) A. Ohtori, K. Tojo, Pharm Tech, **7**, 747 (1991).
- 7) 東條角治, 現代化学, No. 136, 22 (1982).
- 8) L. P. Amsel, in "Proceedings of the 1980 Research and Scientific Development Conference", the Proprietary Assoc., Washington, D. C. 1981, pp. 93-106.



液相凝集微粒子の分散手法

東 谷 公*
Ko Higashitani

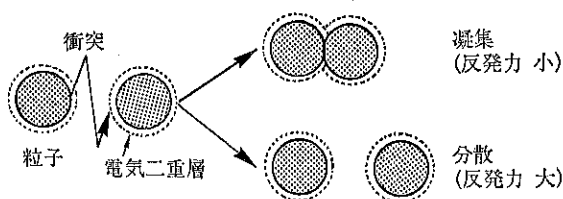
1. はじめに

電子材料、磁性材料、光学材料、セラミックス、薬剤、インク、食品等の多くの製造プロセスにおいて、その原料調製、粉砕、混練、混合、成形段階で、材料となる微粒子は媒体中に高濃度に懸濁している。これらの粒子が、凝集しているか、充分に分散しているかは生成した材料の性能に大きく影響する。スラリー中の凝集粒子を皆無にする必要のあるような精度の高い制御が要求される場合もある。

液中の凝集粒子の分散という概念は二様に用いられている。すなわち、

(1) 粒子が互いに衝突しても凝集せず、系が安定であるという意味での分散。液中の微粒子は、その Brown 運動や媒体の流動により衝突を繰り返しているが、これらの衝突が必ずしも凝集に結びつくとは限らない。粒子間には静電的な反発力、van der Waals 引力さらには粒子表面の吸着層による相互作用力が存在する。これらの粒子間力と衝突のエネルギーのバランスにより、Fig. 1 (a) に示すように、衝突が凝集に結びつくか、衝

(a)凝集・分散



(b)再分散(破壊)

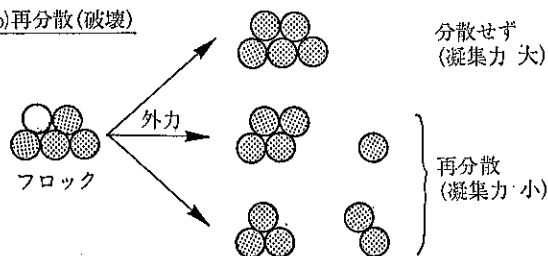


Fig. 1 粒子の凝集・分散と凝集粒子の再分散(破壊)

* 九州工業大学工学部
物質工学科応用化学教室
(〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1)
Tel. (093) 871-1931

突しても分散しているかが決まる。従って、粒子の凝集・分散の要因には、粒子間力を支配する静力学的要因と粒子の衝突に関する動力学的な要因がある。この場合の分散では、粒子は充分な粒子間反発力を持っており、静

力学的要因が分散の支配因子である。

(2) 既に凝集している粒子を外力により破壊するという意味での分散。この分散は再分散、破壊とも呼ばれる。Fig. 1 (b) に示すように、この場合の分散も粒子間凝集力と動力学的要因の両者に依存するが、外力が原動力となる分散であり、動力学的要因が分散の支配因子である。

ここでは、静力学および動力学的要因による液中微粒子の分散性の制御について、その基礎的な考え方を述べる。

2. 静力学的要因による分散

液中の微粒子は、多かれ少なかれ、種々の要因により帯電している。この帯電により粒子間には反発力が働くが、粒子間にはこの他に、van der Waals 引力、Born 反発力、粒子表面の吸着層による粒子間力が働き、粒子の凝集・分散はこれらの総和により決まる。

同径の球形粒子間に働く相互作用をポテンシャルの観点から考えてみる。粒子間力はこのポテンシャルを微分することにより得られる。DLVO 理論によると、静電反発ポテンシャル V_R は、表面電位が高くない場合、近似的に次式で表わされる¹⁾。

$$V_R = 2\pi \epsilon a \psi_d^2 \ln [1 + \exp(-\kappa(s-2))] \quad (\kappa a \gg 1) \quad (1)$$

$$= 4\pi \epsilon a \psi_d^2 \exp(-\kappa(s-2))/s \quad (\kappa a \ll 1) \quad (2)$$

ここで、 ϵ は誘電率、 a は粒子半径、 ψ_d は表面電位、 s は a で無次元化された粒子中心間距離である。また κ は電気二重層の厚さの逆数で、対称形の電解質の場合、 $(8\pi n z^2 e^2 / \epsilon k T)^{1/2}$ に等しく、電解質濃度の尺度となる。 n はイオン濃度、 z はイオンの価数、 e は電荷、 k は Boltzmann 定数、 T は温度である。

van der Waals 引力ポテンシャル V_A は、遅延効果を見捨てた場合、次式で与えられる。

$$V_A = -(A/6) [2/(s^2-4) + 2/s^2 + \ln((s^2-4)/s^2)] \quad (3)$$

ここで A は粒子と媒体の物性に依って決まる Hamaker 定数である。これらのポテンシャル以外に、Born ポテンシャル V_B があるが、これは2粒子が極めて近く接近した場合の電子雲の重なりによるもので、滑らかな表面の場合、粒子が約 $4 \text{ \AA}$ 程度の位置まで近づいたときに極めて強い反発力として働く。従って、全粒子間ポテンシャル V_T は次式で与えられる。

$$V_T = V_R + V_A + V_B \quad (4)$$

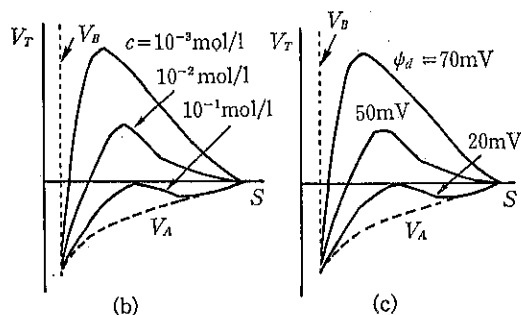
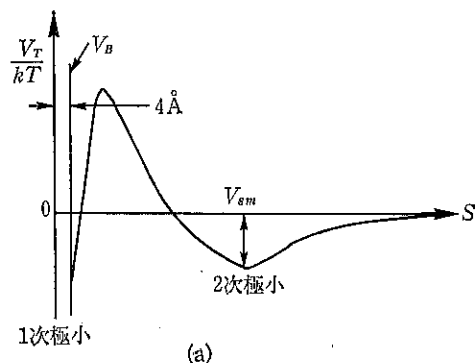


Fig. 2 粒子間ポテンシャル

- (a) 代表的ポテンシャルと1次、2次極小
(b) 電解質濃度 c によるポテンシャル変化
(c) 表面電位 ψ_d によるポテンシャル変化

ポテンシャルの代表的な例を Fig. 2 (a) に示す。粒子が2次極小に捕った場合は、2粒子は接触はしないが互いに一定距離に拘束された凝集体となる。粒子が充分なエネルギーを得て、ポテンシャルの極大値を超えると、1次極小に落ち込み、互いに接触した凝集体となる。さもなければ粒子は衝突しても凝集せず安定である。

2.1 静電反発力による分散性の制御

上式から分かるように、粒子間ポテンシャルは、 ψ_d と κ の値で変化させることが出来る。Fig. 2 (b), (c) で示すとおり、 κ の値が大きくなるほど、また ψ_d の絶対値が低くなるほど、系は不安定になる。

まず κ の値による制御を考える。電解質濃度が高く、 κ の値が大きい場合、粒子荷電は遮蔽され静電反発力が消失し、粒子は凝集する。この場合、電解質濃度を更に増やしても、ポテンシャルの形はほとんど変化せず、凝集速度もそれ以上速くならない。この電解質濃度を限界凝集濃度（凝析価）CCC と呼び、これ以上の電解質濃度の領域を急速凝集領域、以下の領域を緩速凝集領域と言う。

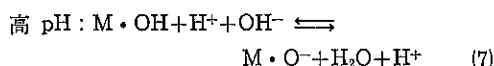
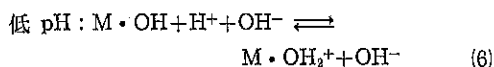
CCC の値は電解質の価数 z に依存する。この依存性は DLVO 理論による推定が可能で、高い表面電位を持つ

つ粒子を懸濁した 25°C の系に対して

$$CCC(\text{mol/l}) = 87 \times 10^{-10} / z^6 A^2 \quad (5)$$

で与えられる。CCC は z^{-6} に比例し、価数の多い電解質が系の安定性に敏感に作用することが分かる。この CCC 価数依存性は実験でも確かめられており、Shultze-Hardy 則として知られている。これらのことから、系の分散性を保つためには、特に価数の多い電解質の混入を防ぐ必要があることが分かる。

次に電位 ψ_d を変化させることによる制御を考える。 ψ_d を小さくすると、反発力は小さくなり、 $\psi_d = 0$ では粒子間ポテンシャルの極大は消失する。 ψ_d の値を制御できるかどうかは粒子の帯電機構による。粒子の帯電がイオンの吸着による場合、媒体中のイオン濃度により ψ_d の値を変化させることができる。例えば、酸化物粒子の場合、下に示すように、帯電は表面への H^+ の吸着および引き抜きによるので、Fig. 3 の (1) に示すように、pH により ψ_d の値を+から-に変化させることができる。従って、分散した系は pH の高いまたは低い領域で得られる³⁾。



ここで M は粒子表面の金属元素を表す。また、Fig. 3 (2) に示すように、帯電が $-COOH$ のような 1 つの基の解離による場合は、粒子は等電点を持たず特定符号の帯電をする。

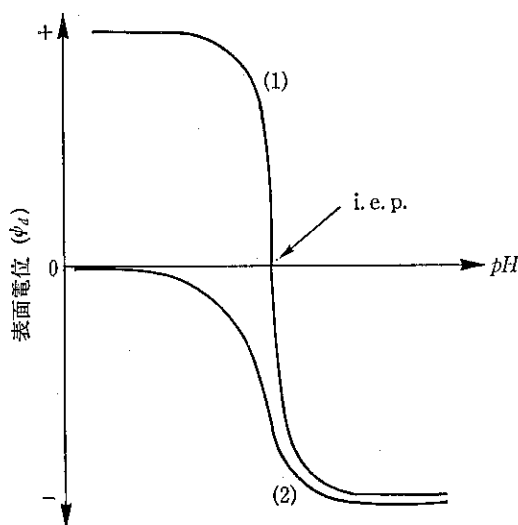


Fig. 3 粒子表面電位の pH 依存性

2.2 高分子による分散性の制御

高分子を媒体中に加えたり、粒子表面に吸着させたりすることにより、懸濁粒子の凝集・分散性を制御することができる。高分子の安定性への影響は複雑で、その添加濃度に注意を要する。添加高分子の粒子への吸着量が飽和吸着量より充分小さいときには、高分子の架橋により粒子は凝集する。飽和吸着量に達すると吸着層の立体反発により分散し（条件によっては凝集する）、さらに過剰に加えると再び凝集、さらに分散する。これを模式的に Fig. 4 に示し、詳細を以下に説明する。

(i) 高分子架橋による凝集

高分子架橋による凝集は、非イオン性高分子、イオン性高分子によるものがあるが、いずれにしても高分子が粒子表面と強い親和性を持ち、粒子表面が高分子により飽和吸着されていない場合に、凝集が起こる³⁾。1 高分子が 2 粒子の裸の表面に吸着することにより凝集が起こるので、凝集の確率は、高分子により吸着された吸着サイト率 θ と相手粒子の空いた吸着サイト率 $(1-\theta)$ の積 $\theta(1-\theta)$ に比例する。従って、最も凝集が起こり易いのは $\theta = 0.5$ のときということになるが、実際には最大凝集時の θ は 0.5 よりかなり小さい。

高分子がイオン性である場合には、高分子の荷電の影響がより支配的になり、凝集の主要因は、吸着高分子による粒子の荷電中和であると考えて良い場合が多い⁴⁾。

(ii) 高分子吸着層による分散・凝集

高分子が粒子表面に飽和吸着し、一様な吸着層を形成

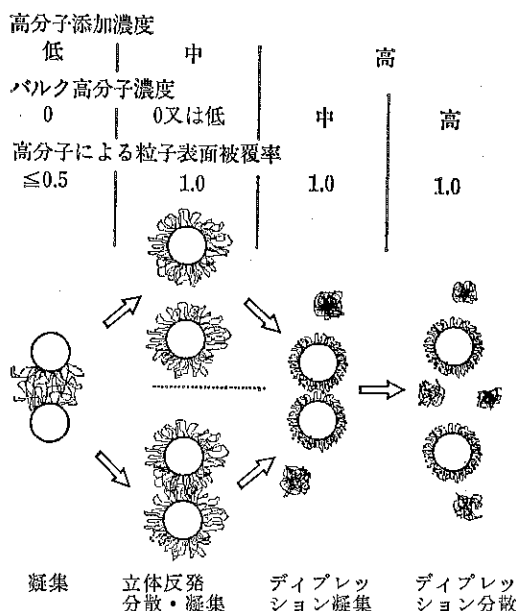


Fig. 4 添加高分子濃度と粒子の凝集・分散

している場合、2粒子が衝突するとこの吸着層が重なり合う。この重なり合いのため、高分子鎖の混合エネルギー変化と容積が制限されることによるエントロピー変化が生じ、2粒子間には次のポテンシャル V_S が働く⁹⁾。

$$V_S = 2\pi akTV_2^2\Gamma^2(1/2 - \chi)S_{mix}/V_1 + 2\pi akTV_2^2S_{el} \quad (8)$$

ここで、 V_1, V_2 はそれぞれ媒体分子、高分子の体積、 Γ は単位面積当たりの吸着高分子鎖数、 χ は Flory の高分子-媒体相互作用パラメーター、 S_{mix}, S_{el} はそれぞれセグメントの密度分布に依存する形状係数である。右辺第2項の容積制限ポテンシャル V_{el} は常に斥力として働く。右辺第1項の混合ポテンシャル V_{mix} は、良溶媒 ($\chi < 0.5$) のときは高分子と媒体との親和性が大きくなるため斥力として働く。一方、貧溶媒 ($\chi > 0.5$) のときには吸着した高分子層間の親和性が大きくなり引力として働くため、 V_S に極小値が生じ、粒子は弱い凝集体を作る。

(iii) 過剰高分子による凝集・分散

懸濁液に高分子を過剰に加えるか、粒子に吸着しない高分子を多量に添加すると、バルク中の高分子濃度が高くなる。この場合、高分子が粒子表面近くに存在するの

はエントロピー的に不利であるため、粒子表面付近の高分子濃度はバルクに比べて小さくなる。従って、2粒子表面が近づくとき、2粒子間隙とバルク間で高分子濃度差が出来、その浸透圧の差により粒子間の媒体が流出し2粒子は凝集する。これをディプレッション凝集という。さらに高分子を加えると、2粒子間に高分子の存在しない状態を作り出す仕事が大きくなり、再び分散ようになる。これをディプレッション分散と呼んでいる⁹⁾。

2.3 界面活性剤による分散性の制御

液相中の微粒子の分散は界面活性剤によっても制御可能である。Fig. 5 に示すとおり、粒子表面が疎水性の場合、界面活性剤の疎水基が粒子表面に、親水基が溶液側に向くため、粒子は分散する。粒子表面が部分的にでも親水性で荷電を有する場合、反対荷電をもつ界面活性剤を添加すると、親水基が粒子表面に付き表面が疎水性となるため、系は不安定になる。これにさらに界面活性剤を加えると、疎水化表面に活性剤が二重に吸着し、外表面は親水性となり、系は再び分散する。第2層の形成時に、別の種類の界面活性剤を加えて、粒子の荷電を制御することも可能である。

2.4 分子吸着層による超微粒子の凝集分散性

水分子、イオン、水和イオンは、Fig. 6 に示すよう

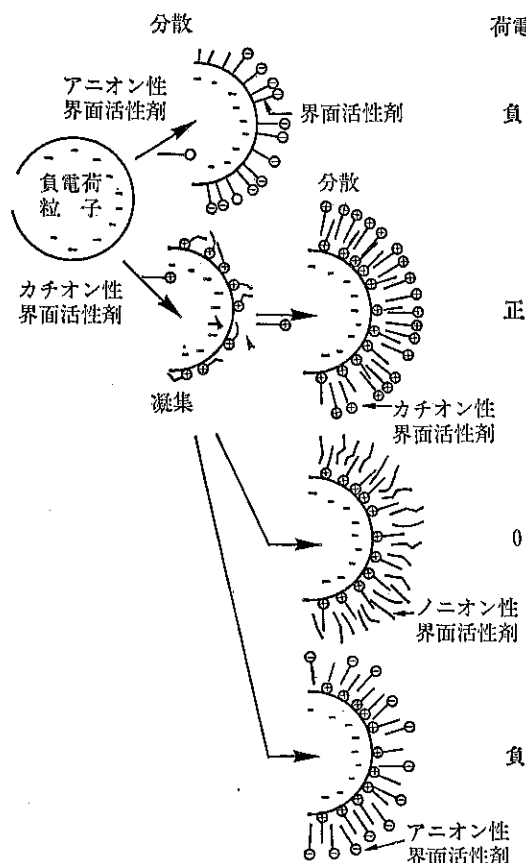


Fig. 5 界面活性剤と粒子の凝集・分散

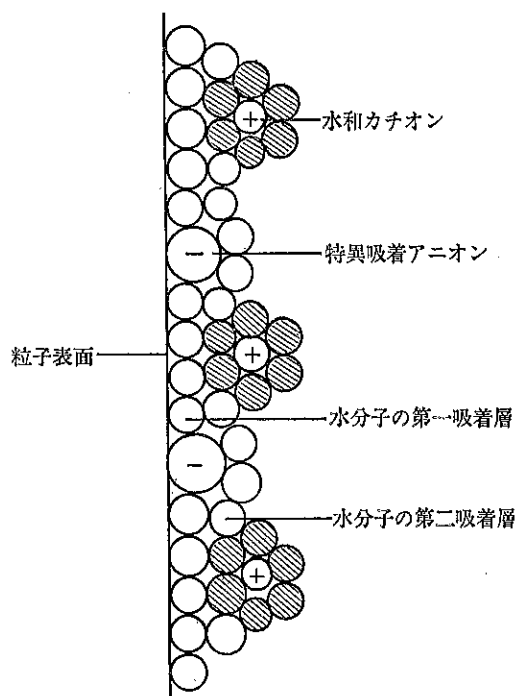


Fig. 6 固体表面に吸着した水分子、水和カチオン、アニオンの模式図

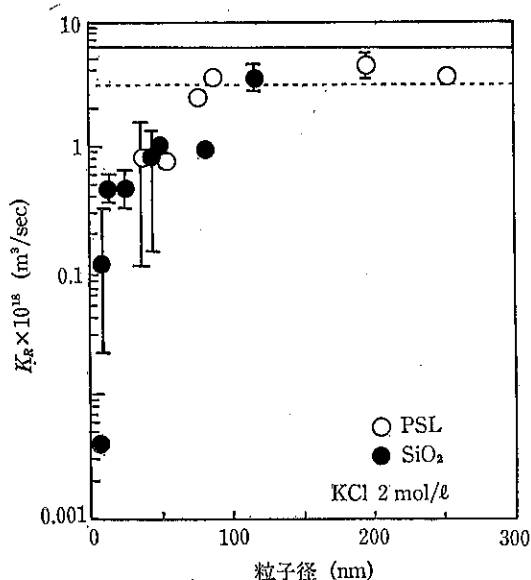


Fig. 7 急速凝集速度定数の粒子径依存性 (— Smoluchowski 理論値,修正 Smoluchowski 理論値)

に、多かれ少なかれ粒子表面へ吸着する。この吸着層の厚さは、粒子表面特性の媒体特性との親和性に依存する。液相中のシリカや雲母表面の表面距離を数 nm に近づけると表面間力が急激に増加することが報告されており、粒子表面にはこの程度の厚さの水分子、イオンの吸着層が存在すると考えられる⁷⁾。粒径が十分に大きい場合、この吸着層の存在は系の安定性に影響を及ぼさないが、粒径が吸着層と同じ nm オーダーの超微粒子になるとその影響が現われる。

Fig. 7 は、急速凝集域における凝集速度定数 K_R の測定値である。粒子径が 91 nm 以上では理論値と一致するが、それ以下では理論値から大きくずれ、 K_R の値は粒径と共に小さくなることが分かる。また、価数は同じであるが水和エンタルピー H の異なる電解質、すなわち、水和力の異なるカチオンを加えたときの K_R の値のエンタルピー依存性も検討されている。粒径が大きい場合、 K_R は H に依存しないが、粒径が小さくなると H に依存することが見いだされている。これらの結果は、粒径が数十 nm 以下の超微粒子になると、粒径に比べて水やイオンの吸着層の厚さが無視できなくなり、Brown 運動による再分散が生じ、凝集速度が遅くなること、並びにその吸着層の厚さは溶存イオンの種類に依存することを示唆している^{8,9)}。

3. 動力学的要因による分散制御

Fig. 8 は、凝集粒子の分散に利用されている代表的な装置の分散原理を模式的に表わしたものである。(a)は狭いギャップを持つ 2 枚の歯の一方が高速で回転する高速剪断ミルを表わす。凝集粒子は急激に微小空間に吸い込まれることによる収縮流破壊、並びに 2 枚の歯の間的高速剪断流による剪断破壊を受ける。(b)は高压の容器の小さい出口が周期的に開閉する装置を表わす。凝集粒子はこの出口から流出する際、収縮流破壊と急激な圧力変化による圧力差破壊を受ける。(c)はボールミルで、凝集粒子はボールの相対運動による剪断破壊や衝突による衝突破壊を受ける。また図は載せていないが、(d)インペラー型分散器では、凝集粒子は高速回転の攪拌翼や壁との衝突による衝突破壊および流れによる剪断破壊を受け、

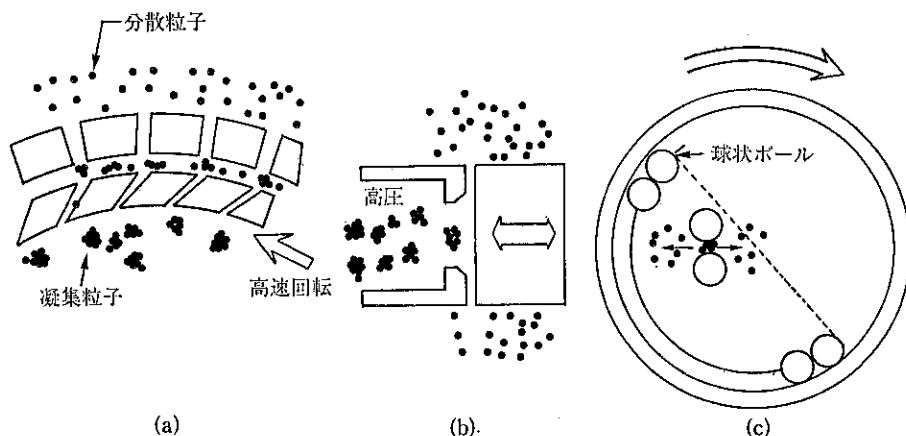


Fig. 8 各種分散器の分散原理

(e)超音波分散器では、凝集粒子は超音波破壊を受ける。この他にも、分散装置は存在するが、その分散原理は上記のものと大きく異なる。

これらの装置に利用されている凝集粒子の分散の要因は、媒体の流動、衝突、圧力差、超音波である。衝突分散では、凝集粒子は粒子の慣性力やボール等の介在物の衝突により破壊される。液中の微粒子の慣性力は小さいので、慣性力による衝突破壊の影響は小さいと考えられる。介在物による衝突破壊は分散というより破砕に近いものでここでは取り扱わない。圧力差による分散はキャピテーションによると考えられるが、そのメカニズムは明らかではない。超音波分散のメカニズムとしては、キャピテーション、振動、攪拌等が考えられるが、著者の知る限り、凝集粒子がなぜ分散されるのかを定量的に検討した報告は無い^{10,11)}。

高剪断ミルに見られるように、分散機の分散原理として広く用いられるものは媒体の流動による分散である。ここでは媒体の流動による分散、超音波による分散の性能について述べ、両者の比較を行う。

3.1 媒体の流動による分散

凝集粒子を分散するために用いられる媒体の流動としては、剪断流、伸長流、乱流が考えられる。乱流の場合はその構造自体が複雑で、分散メカニズムを定量的に推察することは難しい。しかし凝集粒子径が乱流のミクロスケールより小さい場合、凝集粒子は流体の変形により分散されるので、乱流による分散は下に示すような媒体の剪断による分散と定性的には類似していると考えられる。

最も簡単な凝集粒子は同径の球形2粒子からなるもの

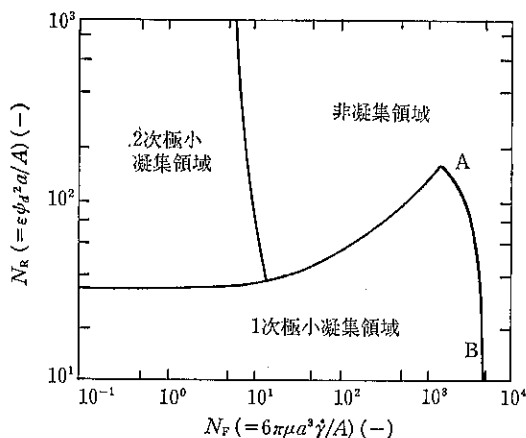


Fig. 9 単純剪断場における2粒子の凝集・分散領域図

である。この凝集粒子の剪断場中の凝集・分散性は、近接する2粒子の相対運動に関する軌道理論により推定が可能である¹²⁾。Fig. 9 は、 $\kappa a=10^2$ の電解質溶液中の球形2粒子について算出された非凝集領域、1次極小、2次極小による凝集領域を無次元パラメーターの関数として表わしたものである。ここで、無次元パラメーターは剪断場強度と粒子間引力の比を表わす $N_F=6\pi\mu a^3 \dot{\gamma}/A$ 、および粒子間反発力と引力の比を表わす $N_R=\epsilon\psi a^2 \dot{\gamma}/A$ である。 μ は媒体粘度、 $\dot{\gamma}$ は剪断速度である。これより2次極小で凝集している凝集粒子は比較的簡単に剪断速度を増すことにより分散するが、1次極小で凝集している凝集粒子の場合には高剪断が必要であることが分かる。図中の境界線ABは、Born ポテンシャルや表面吸着層による凝集粒子間距離 δ に依存し、近似的に次式で表わされる。

$$N_F=(a/\delta)^2/12-\pi\kappa N_R \quad (9)$$

ABは δ/a の増加と共に N_F の小さい方に移動することから、分散のためには表面吸着層の厚さが重要であることが分かる。伸長流に対しても、剪断速度を伸長速度に置き換えることにより、類似の領域図が得られている。

多くの構成粒子よりなる凝集粒子の破壊は、より複雑である¹⁴⁻¹⁷⁾。この場合の破壊形態は、大きな固まりに分かれる「分裂破壊」と小さい粒子が表面から剝がれてゆく「侵食破壊」とに分類できる。剪断流と伸長流による凝集粒子の破壊挙動を比べると、前者の場合は凝集粒子が回転するため効果的な破壊が起こらず侵食破壊が支配的であるが、後者の場合は凝集粒子が回転することなく引き延ばされるため破壊に対しより効果的であると推定されている。

単純剪断場での凝集粒子破壊については、破壊した凝集粒子のサイズをその凝集粒子を構成する平均粒子次数 $\langle i \rangle$ で表わすと、 $\langle i \rangle$ が剪断応力の -0.879 乗で小さくなることが実験的に見いだされている¹⁶⁾。

伸長流を実験的に実現することは容易でないが、オリフィスに流入する収縮流は、その中心軸上では伸長流となっている。上で述べたように伸長流は分散に効果的な流れであり、また収縮流は多くの分散機に取り入れられている流れであるので、次にオリフィス収縮流による分散を検討する。

3.2 オリフィス収縮流による分散¹⁸⁻²⁰⁾

著者らは、オリフィス収縮流による凝集粒子破壊について、破壊過程の顕微鏡観察と破壊された凝集粒子径の諸条件依存性を検討している。

Fig. 10 は、オリフィス収縮流の中心軸上の伸長流に

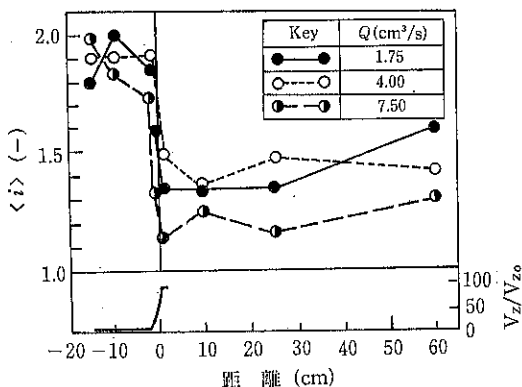


Fig. 10 収縮流中心軸上の凝集粒子の軸方向平均粒子次数変化 (Q は流量, V_z/V_{z0} は正規化された中心軸上の流体速度)

より破壊される凝集粒子について、凝集粒子を形成する粒子数 $\langle i \rangle$ の流れ方向への変化を示している。オリフィス直前で $\langle i \rangle$ が急激に小さくなり、その他の領域ではあまり変化しないことが分かる。同様の実験を2次元オリフィスを用いても行っているが、オリフィス中では

凝集粒子が破壊されないことを見出ししている。従って、オリフィス前の流体加速域で、凝集粒子中の部位により構成粒子の流体から受ける抵抗力に差が生じるため、凝集粒子が破壊されると推定されている。

Fig. 11 は破壊された凝集粒子について、その径の単位質量当たりの散逸エネルギー ϵ 依存性を、種々のオリフィス径、構成粒子径 D_{p0} に対して示したものである。破壊凝集粒子平均径 $\bar{D}_p$ はオリフィス径によらず ϵ だけに依存し、 $\epsilon - 0.037$ 乗に比例していることが分かる。同じ ϵ に対する $\bar{D}_p$ は D_{p0} と共に大きくなるが、粒子次数 $\langle i \rangle$ はあまり変わらない。そこで $\bar{D}_p/D_{p0}$ に対してプロットしたのが Fig. 12 である。 $\bar{D}_p/D_{p0}$ は、 D_{p0} が $0.91 \mu\text{m}$ 以上では一定であるが、それ以下では D_{p0} の減少と共に大きくなり、同じ次数の粒子にまで分散するためにはより大きいエネルギーの要ることが分かる。

3.3 超音波による分散²¹⁾

超音波による分散は、上で述べたとおり、その分散メカニズムは明らかではないが、凝集粒子、付着粒子の分散に広く用いられている。著者らは、超音波分散が如何

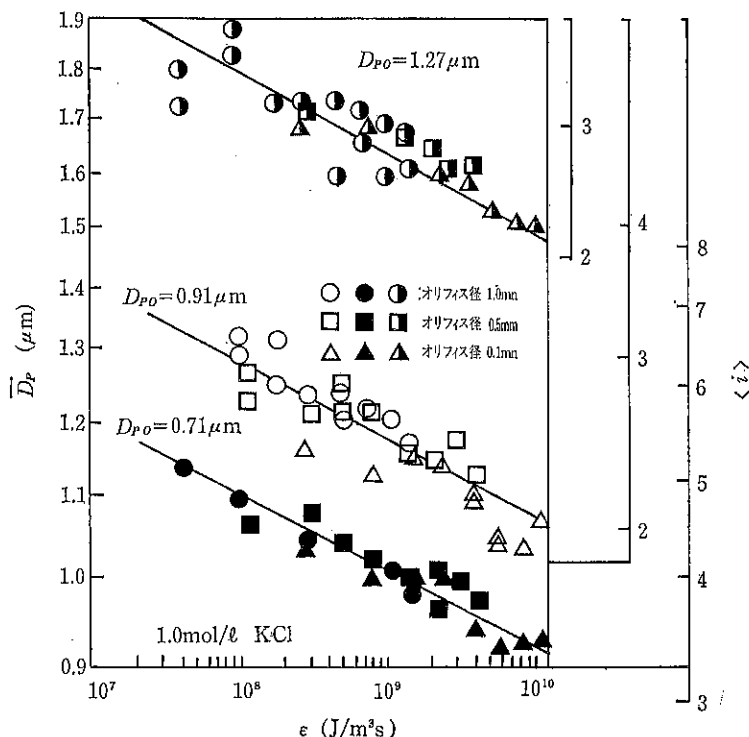


Fig. 11 破壊凝集粒子径の散逸エネルギー依存性

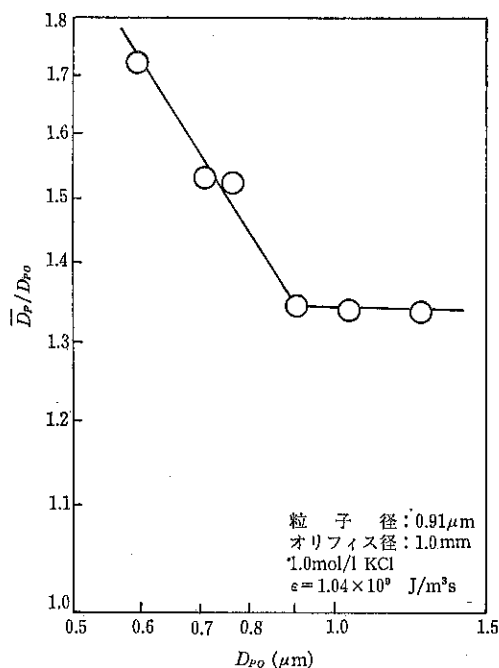


Fig. 12 正規化された破壊凝集粒子径の構成粒子径依存性

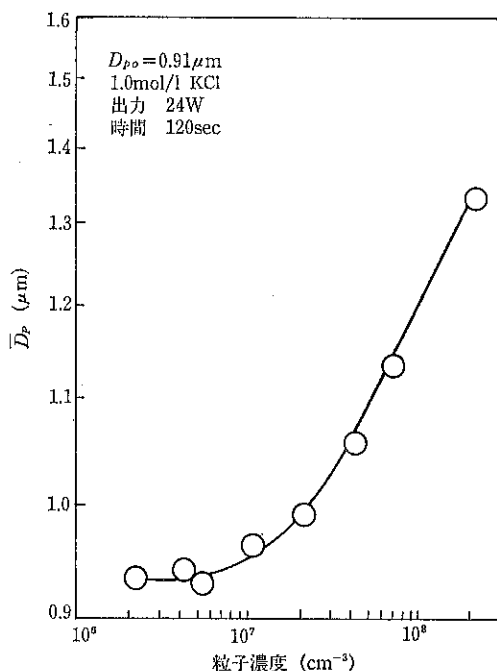


Fig. 13 超音波による破壊凝集粒子径の粒子濃度依存性

なる実験条件に依存するかを検討している。

Fig. 13 は凝集粒子の粒子濃度依存性を検討した結果を示している。粒子濃度の低下と共に分散性が良くなるのが分かる。これは超音波が凝集粒子を分散させるだけでなく凝集にも寄与し、再凝集が生じていることを表わしている。従って、超音波を分散に用いるためには、

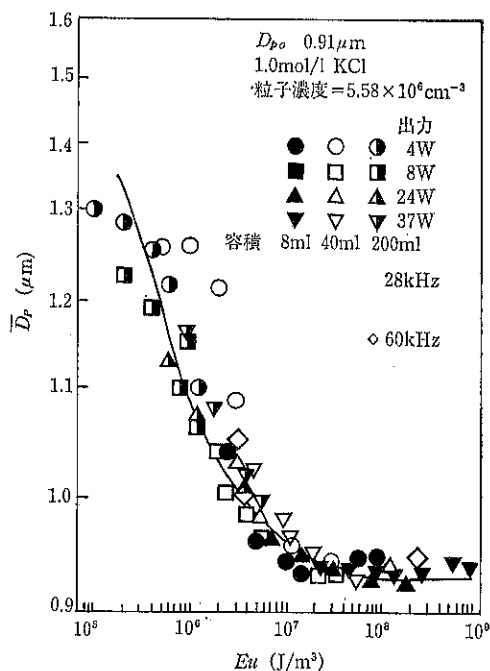


Fig. 14 超音波による破壊凝集粒子径の総照射エネルギー依存性

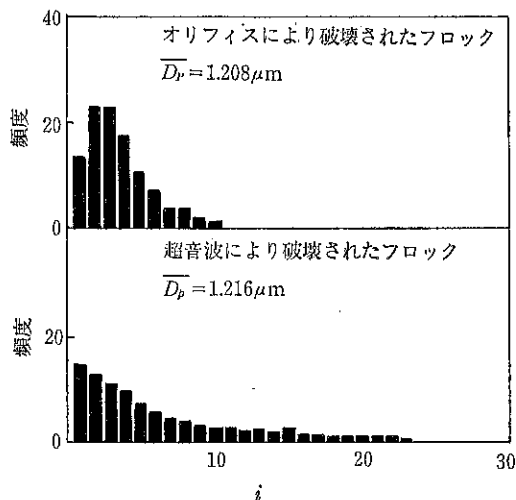


Fig. 15 オリフィス収縮流と超音波により破壊された凝集粒子の粒度分布の比較

再凝集の起こらないよう粒子濃度を十分に低くする必要がある。

Fig. 14 は、破壊凝集粒子径の超音波照射強度、照射時間、周波数、懸濁液体積依存性を検討したものである。この結果は、実験条件を種々に変化させても、破壊凝集粒子の平均径は単位体積当たり照射された総エネルギー Eu (出力・時間/体積) にのみ依存することを示しており、興味深い。

最後にオリフィス収縮流による分散と超音波による分散とを比較する。Fig. 15 は超音波で破壊した凝集粒子とオリフィス収縮流で破壊した凝集粒子の粒度分布を比較したものである。両者の平均径はほぼ同一であるが、それぞれの分布に特徴があり、破壊のメカニズムが異なると考えられる。すなわち超音波で破壊した場合、1次粒子と非常に大きい粒子の割合が大きく、侵食破壊であり、オリフィス収縮流によるものは分裂破壊に近いことが推察される。

4. あとがき

粒子分散の基礎的メカニズムに対する静力学的要因については、コロイド化学の分野で多くの研究があり、定量的な取扱も可能であるが、動力学的要因についての研究は少ない。この分野の研究は、多くの材料製造プロセスにおける微粒子分散手法の確立のために不可欠である。活発な研究が望まれる。

引用文献

- 1) Overbeek, J. Th. G.: Colloid Science (Ed. H. R. Kruyt), Elsevier, Amsterdam (1952)
- 2) Lyklema, J.: Solid/Liquid Dispersions (Ed. Th. F. Tadros), Academic Press, London (1987)
- 3) Gregory, J.: Solid/Liquid Dispersions (Ed. Th. F. Tadros), Academic Press, London (1987)
- 4) Higashitani, K., G. Hosokawa, H. Aimoto and Y. Matsuno: Kagaku Kogaku Ronbunshu 9, 543 (1983)
- 5) Napper, D. H.: Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic Press, London (1983)
- 6) Fleer, G. J., J. M. H. M. Scheutjens and B. Vincent: Polymer Adsorption and Dispersion Stability (Ed. E. D. Goddard and B. Vincent) Am. Chem. Soc. Symp. Ser., Vol. 240.
- 7) Israelachvili, J. N.: Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, London (1985)
- 8) Higashitani, K.: IFPRI Report ARR-11-09 (1988)
- 9) Higashitani, K., M. Kondo and S. Hatade: J. Colloid and Interface Sci., 142, 204 (1991)
- 10) Frederick, J. R.: Ultrasonic Engineering, Wiley, New York (1965)
- 11) Suslick, K. S.: Science, 247, 1439 (1990)
- 12) Zeichner, G. R. and W. R. Schowalter: AIChE Journal, 23, 243 (1977)
- 13) Russel, W. B., D. A. Saville and W. R. Schowalter: Colloid Dispersions, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1989)
- 14) Kao, S. V. and S. G. Mason: Nature, 253, 619 (1975)
- 15) Pandya, J. P. and L. A. Spielman, J. Colloid Interface Sci., 80, 517 (1982)
- 16) Sonntag, R. and W. Russel: J. Colloid Interface Sci., 113, 399 (1986)
- 17) van de Ven, T. G. M.: Colloidal Hydrodynamics, Academic Press, London (1989)
- 18) Higashitani, K., N. Inada and T. Ochi: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 13, 853 (1987)
- 19) Higashitani, K., N. Inada and T. Ochi: Colloids and Surfaces, 56, 13 (1991)
- 20) Higashitani, K.: Proc. 2nd World Congress Particle Technology, Part 3, p. 1 (1990)
- 21) 東谷公, 谷瀬伸久, 吉田和孝: 粉体工学会秋季大会要旨集, p. 155 (1991)

電子写真用トナーにおける粉体工学 (II)

——最近の電子写真用トナーの帯電性——

轡 田 昇*

Noboru Kutuwada

まえがき

粉砕 No. 35 (1991) に電子写真用トナーにおける粉体工学のテーマで、トナーの帯電性と設計面について述べた。本講では、最近のトナーの帯電性と設計面について、“粉体の帯電理論と測定”というテーマで、追記という形で述べてみたい。

複合材であるトナーの帯電性はその帯電機構はもっとも複雑である。帯電機構に関する報告が発表されつつある現状で、トナーの帯電設計も理論付けを行いながら、進めている現状である。以下、今まで発表されている現状について、主なものを記述し、これからの研究の資料に値すれば、幸いである。

〔I〕 Schein の帯電性報告

L. B. Schein は、トナーの帯電性について帯電機構とその測定法について詳細に報告している。ここでは、帯電機構について述べる。帯電機構について、金属—金属、金属—絶縁体および絶縁体—絶縁体の3種類の接触帯電の機構について解説している。ここで、帯電現象については固体の帯電現象でも、固体と他の物体と接触することによって起こる現象と、接触という過程なしで起こる現象に分類される。例えば、非接触帯電として電子写真に使用されているコロナ帯電、紫外線・放射線を照射したときの帯電、変形による帯電、破壊に伴う応力帯電、融解・凝固等の相変態時の帯電などがある。一方、接触帯電からも、簡単な接触帯電、摩擦帯電、衝突帯電、温度差を伴う接触帯電、電界下の接触帯電、液体などの接触帯電等種々ある。

簡単な接触・摩擦帯電について取り上げる。

1.1 金属—金属の接触帯電

この場合は2つの金属の仕事関数の差により接触電位差が発生する。

$$V_c = (\phi_B - \phi_A) / e \quad (1)$$

電子のトンネル効果により交換する電気量は、

$$Q = C_{A,B} V_c \quad (2)$$

ここで、 V_c : 接触電位差 $\phi_A \cdot \phi_B$: 2物質の仕事関数

$C_{A,B}$: 2物質間の静電容量

最終電荷量は

$$Q = C_0 (\phi_B - \phi_A) / e \quad (3)$$

ここで、 C_0 は約 10 Å の空間における静電容量

上式は金属同士が原子間隔の数倍から数十倍程度の距

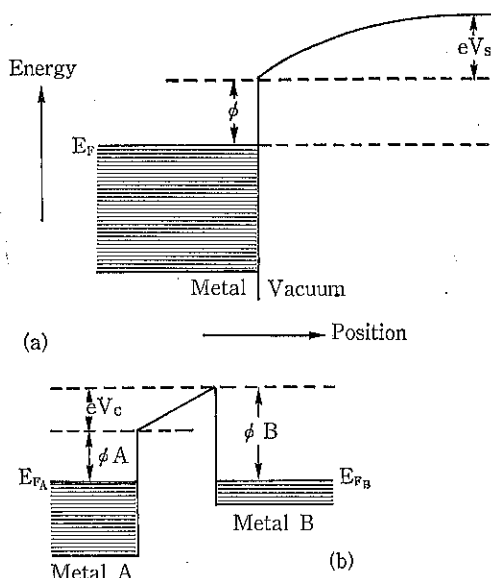


Fig. 1 金属の仕事関数

* 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

離に接近すると、電子はトンネル効果で界面を移動できるようになる。このとき接近する両金属のフェルミ準位の深さが異なると、フェルミ準位の浅い方から深い方に電子が移動し、両金属間に電位差 V_c が出来る。これが接触電位差である。接触電位差は大きくとも数V(ボルト)程度である。仕事関数で言えば、仕事関数の小さい金属は正極性に、大きい金属は負極性になる。両金属が他の物体と絶縁された状態で接触すれば、この極性に帯電する。このときの帯電は、両金属表面が構成する平行板電極コンデンサに、接触電位差の電圧が印加された状態での帯電と同じ状態と解釈される。

1.2 金属-絶縁体の接触帯電

(1) 金属-無機半導体の接触帯電

半導体の場合は電子がエネルギー的に存在できない禁止帯がフェルミ準位の付近にあるため、金属から注入された電子の受け入れ準位として、金属のフェルミ準位よりも上の伝導帯や半導体の禁止帯中の不純物準位や表面準位が考えられる。金属と有機半導体の場合も同様に考えられる。

(2) 金属-テフロン絶縁体の場合

Davies により金属とポリマー間の電子交換について、仕事関数の差により電荷が発生し、次式で表わすことができる。と述べている。

$$Q \propto (\phi_M - \phi_I) \quad (4)$$

但し、ナイロンと金属との接触帯電の場合に上式で測

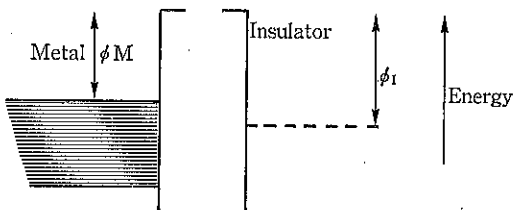


Fig. 2 金属と絶縁体の接触帯電によるエネルギー準位

Table 1 絶縁体の仕事関数

Insulator Work function [eV]	
Polyvinylchloride	4.85±0.2
Polyimide	4.36±0.06
Polycarbonate	4.26±0.13
Polytetrafluoroethylene	4.26±0.05
Polyethyleneterephthalate	4.25±0.10
Polystyrene	4.22±0.07
Nylon 66	4.08±0.06

定される。 ϕ_M は金属の仕事関数、 ϕ_I はポリマーの仕事関数である。

Fabish 等および Cottrell 等はこのような現象は平滑な板が接触し、繰り返して接触した場合のみであると言っている。

その他の場合には、接触状態により帯電量にバラツキがある。このバラツキはポリマー(絶縁体)の表面状態の差異が原因であり、上記仕事関数の差で示すことができないと言っている。Davies はポリマーの接触帯電はバンドギャップが 2eV を超えると問題が起き、これはバンドギャップ中のトラップが深く、室温程度では、通常の時間で熱平衡にならないことが原因であると言っている。トラップよりの解放時定数は次式である。即ち、

$$\tau = \nu_0^{-1} \exp(E/kT)$$

ここで、 ν_0 : 解放周波数 ($\sim 10^{14} \text{S}^{-1}$)、 E : 伝導帯または価電帯からトラップまでの深さである。0.5eV とトラップの深さでは、 $\tau = 5 \mu\text{S}$ 1eV のトラップ深さでは $\tau = 10^{20} \text{S}$ (秒) になる。従って、Davies が用いたポリマーは 7eV のギャップがあるので、電子をトラップより解放することは不可能であると考えられる。そのような物質には仕事関数は有効でない。Table 2 に絶縁体の仕事関数と表面状態密度の表である。

次に、イオン伝導についてポリマー上に水が存在すると、強塩基、強酸基の存在で、次の反応が起こる。

Table 2 絶縁物の仕事関数と表面状態の密度

Material [cm ⁻² eV ⁻¹]	Vacuum tests		Air tests	
	ϕ_I [eV]	States [cm ⁻² eV ⁻¹]	ϕ_I [eV]	States
Polypropylene	5.43	1.2×10^9	9.1	5.3×10^8
Polystyrene	4.77	8.7×10^8	7.45	1.9×10^9
Polyvinylchloride	4.86	2.0×10^9	8.20	1.5×10^9
Polycarbonate	3.85	2.2×10^9	4.40	2.0×10^9
Acrylic	4.30	3.7×10^9	2.90	1.7×10^9
Polytetrafluoroethylene	6.71	1.9×10^8	10.3	3.2×10^8

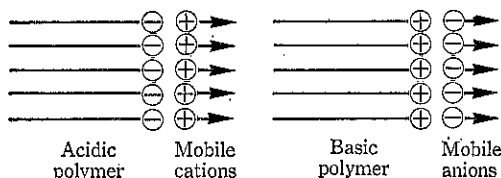
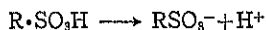
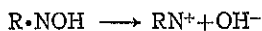


Fig. 3 イオン成分を有する高分子物質

一つのイオンは保留されるが、逆極性イオンは接触電位差に関与するために自由に移動できる。



帯電には、 $H^+ \cdot OH^-$ イオンが役立つことを Medley は見出している。

(3) 金属—絶縁体の帯電発生機構

(i) 電子転移理論

理論的にはバルクと表面状態に分類できるが、ここでは表面状態の帯電発生機構について述べる。

絶縁体上の表面状態は物質固有のものと、外部要因とがある。しかし、いずれの場合も、次式の電子転移が成立する。単位面積当りの $\eta(E)dE$ 絶縁状態エネルギーが E と $E+dE$ の範囲にあるとすると、単位面積当りの電子の数は σ_s/e は金属から絶縁体表面に通過する。

$$\sigma_s/e = \int_{\phi_1}^{\phi_M} \eta(E) dE$$

ここで、 σ_s/e ：金属から絶縁体表面に通過する電子数（電荷密度）

$\eta(E)dE$ ：単位面積当り絶縁状態のエネルギー

ϕ_1 ：絶縁体の仕事関数（4.5 eV）

$\eta(E)$ ： $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$

絶縁体と絶縁体のイオン転移理論

(ii) イオン転移理論

この場合は2個の平行平板絶縁体間のポテンシャルエネルギーに差があり、 $(U_1 - U_2)$ 単位面積当りの電荷は次式になる。即ち、 $\frac{\sigma_s Z}{\kappa \epsilon_0} = U_1 - U_2$

ここで、 $U_1 - U_2$ ：2個の荷電体のポテンシャルエネルギー差

Z ：2個の荷電体の間隔 約3 Å

σ_s ：単位面積当りの電荷 約 3.3×10^{13} 荷電数/cm²

$U_1 - U_2$ が 0.2 eV であるなら、転移イオン数は次式になる。

$$\sigma_s = \eta_i \exp[-(U_1 - U_2)/kT]$$

転移するイオン数は $3.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であり、通常観測される交換電荷密度以内である。

(4) 絶縁体—絶縁体の接触帯電

前報で述べた摩擦帯電系列（トリボ電気系列）があるが、それ以外に Coehn が述べている2表面間の鏡像力で吸引力される。

$$\text{吸引力} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{K_1 - 1}{K_1 + 1} \right) \frac{Q^2}{4r^2}$$

ここで、 r ：粒子の半径

K_1 ：誘電常数

(5) キャリア（金属球）とトナー（絶縁体球）の表面状態理論

キャリア1個の電荷量 $Q_c = eA_c N_c (\phi_c - \phi_s)$

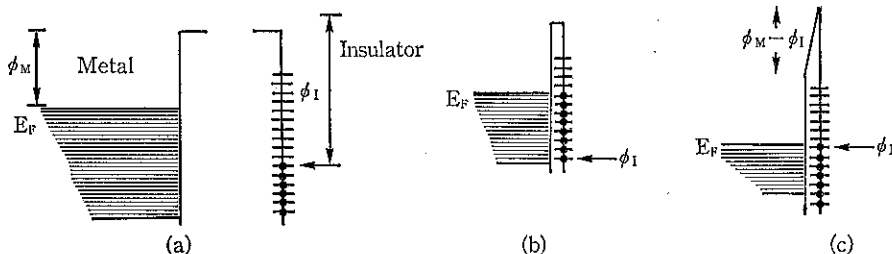


Fig. 4 絶縁体の接触電位差における表面状態理論図

- 絶縁体には電荷は存在しない。中性準位 ϕ_1 以下に充滿して、以上は空である。（電子）
- 絶縁体が金属と接触したとき、金属のフェルミレベル E_F 以下の絶縁体表面状態に電子は充滿し、それ以上では空である。もし、表面状態の密度が低いと、絶縁体へ転移する電子の数は E_F と ϕ_1 間の表面状態が等しくなるまで行い、金属と絶縁体間の電界は絶縁体のエネルギーレベルはかなりシフトされるため非常に小さい。
- 通常は起こらない高表面状態密度の逆制限として、表面状態は ϕ_1 の僅か上のレベルまでのみ充滿され、十分に強い電界が作られる。絶縁体のエネルギーは上昇し、電荷転移を作り、中性レベル ϕ_1 が金属のフェルミレベルへ上昇するまで続く。

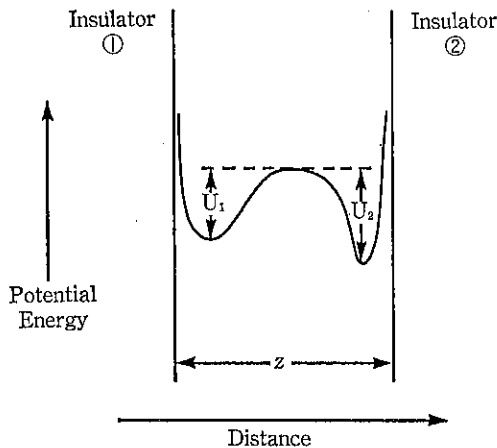


Fig. 5 2つの平行平面の絶縁体表面上に1つのイオンのポテンシャルエネルギーの依存性を示す。

キャリア1個に付着している η_0 個のトナー粒子の電荷量 $\eta_0 Q_t = |Q_c| = e A_t N_t \eta_0 (\phi_g - \phi_t)$

ここで、A：有効面積

N：単位エネルギー当り，単位面積当りの表面状態密度

Q_c ：キャリアの仕事関数

Q_t ：トナーの仕事関数

ϕ_g ：トナーの表面状態エネルギー

上記2式より ϕ_g を消去すると，

$$\frac{(\phi_c - \phi_t)e}{\eta_0 Q_t} = \frac{4\phi e}{\eta_0 Q_t} = \frac{1}{A_c N_c} + \frac{1}{A_t N_t \eta_0}$$

それ故，

$$\begin{aligned} \frac{M_t}{Q_t} &= \frac{M_t}{4\phi e} \left(\frac{\eta_0}{A_c N_c} + \frac{1}{A_t N_t} \right) \\ &= R C_t \left(\frac{1}{34\phi e N_c} \right) + r \left(\frac{1}{34\phi e N_t} \right) \end{aligned}$$

ここで、 ρ_c ：キャリア密度

ρ_t ：トナー密度

R：キャリア半径

r：トナー半径

C_t ：トナー濃度

$$C_t = \frac{\eta_0 M_t}{M_c}$$

M/Q は C_t に直線関係である。

(II) 村田²⁾ 帯電機構

トナーの帯電機構を考えると，その主基材である高分子ポリマーの帯電機構を知らなくてはならない。村田はトナーの帯電設計の基礎資料を次の如く報告している。

1. 金属の帯電モデル

1.1 接触電位差と帯電

金属内電子は，熱や光などのエネルギーを与えない限り外部には飛び出してこない。これは，外部の準位（真空準位）よりエネルギー的に深い準位に入っているためであり，その準位の上限をフェルミ準位と言って，外部の真空準位からフェルミ準位までの深さを仕事関数と言っている。

金属同士が原子間隔の数倍から数十倍程度の距離に接近すると，電子はトンネル効果で界面を移動できるようになる。この際に，接近する両金属のフェルミ準位の深さが異なると，フェルミ準位の浅い方から深い方へ電子が移動し，両金属間に電位差ができる。いわゆる接触電位差であり，この値は大きくても数V程度である。仕事関数の小さい金属が正極に，大きい金属は負極性になり，両金属が他の物体と絶縁された状態で接触すれば，この極性に帯電する。このときの帯電はコンデンサに接触電位差の電圧が印加されている状態での帯電と同じと考えられるので，次式になる。

$$C = \epsilon_0 / d$$

ここで，C：静電容量，d：両金属界面の間隔，

ϵ_0 ：誘電率

接触時の帯電量 q（単位面積当り）は，平行板コンデンサの仕事関数の差に比例し，次式で示される。

$$q = \epsilon_0 (W_1 - W_2) / e \cdot d$$

ここで， W_1, W_2 は接触金属の仕事関数

e：電子負荷

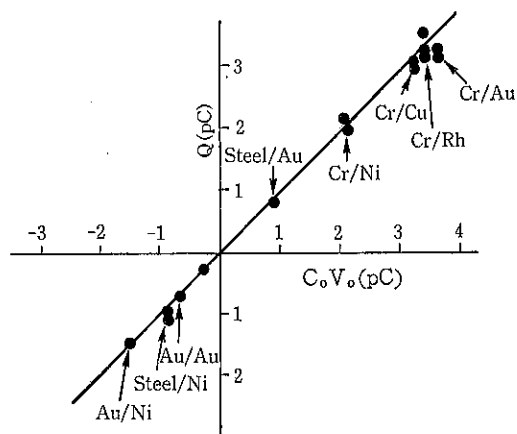


Fig. 6 金属の帯電機構は接触界面の静電容量と接触電位差の積，縦軸は帯電量を表わしている。

1.2 分離過程と最終帯電状態

金属の接触時に移動する電荷量は、かなり大きな値になり得る。例えば、電荷移動できるトンネル効果が十分に機能する界面間隔を1 mm程度と考え、これを上式の d とし、仕事関数の差を1 eV (接触電位差1 V) とすれば、 q は 8.854×10^{-3} (C/m²) となる。この値は摩擦帯電などで経験する電荷密度の約100倍である。

2. 高分子の帯電

2.1 帯電現象

接触による帯電も次の多種類がある。

1. 単純な接触帯電
2. 摩擦帯電
3. 衝突帯電
4. 温度差を伴う接触帯電
5. 電界下の接触帯電
6. 液体との接触帯電

2.2 接触帯電の特性

1. 物質固有の帯電傾向がある。
2. ガス、水分の帯電影響について電子論で説明できる。
3. 金属との接触帯電では、高分子の帯電が金属の仕事関数に依存する。
4. 接触時の電荷移動は極めて、短時間に行われる。

3. 電子状態のモデルと帯電

3.1 半導体モデル

接触帯電で発生する電荷を構成するには高分子のかなり内部からキャリアが移動することによって補給し、数カ月以上の長時間かかるので現実はこのモデルでは合わない。

3.2 表面状態モデル

高分子表面に高濃度の表面状態を想定するモデルが提案されたが、このような電子状態を持つ高分子が金属と接触するとき、接触により発生する電荷の密度 σ は次式で表示される。

$$\sigma = eD_s(W_m - E_0 - \kappa + \phi_0) / \{1 + (e^2 Z D_s / \epsilon_0)\}$$

ここで、 κ : 電子親和力

Z : 界面の間隔帯

ϕ_0 : 充満上限からフェルミ準位までのエネルギー

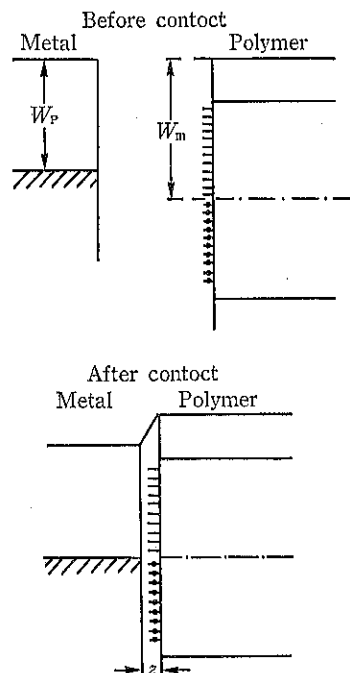


Fig. 7 単純化された表面状態モデル

W_n : 金属の仕事関数

W_p : 高分子の仕事関数

E_0 : バンドギャップ

高分子の仕事関数は、 $W_p = E_0 + \kappa - \phi_0$

以上2式より σ は金属と高分子との仕事関数差に比例することになる。界面接触の間隔 D_s が極めて大きいとき、 σ は次式になる。

$$\sigma = \epsilon_0(W_n - W_p) / e \cdot Z$$

3.3 Duke ら³⁾のモデル

Duke らによると、高分子には電子のドナーとアクセプターよりなる分子イオン状態と呼ぶ電子状態があり、各々がガウス分布形の分布をしている。高分子が金属と接触して負極性に帯電するときは、金属のフェルミ準位近くの狭いエネルギー幅の電子が高分子のアクセプター準位に移動し、トラップされる。電荷の移動は金属のフェルミ準位近くに限られ、これを injection Window と称している。高分子の帯電が正極性のときは、逆の現象が起こる。以上帯電現象を考える際には、以上述べた電荷移動の機構以外に沢山あり、また、接触が繰り返されるときには複雑な現象を伴い、これが実際の帯電性を大きく支配する場合もある。単純と思われている接触帯電でも以外に複雑な現象である。

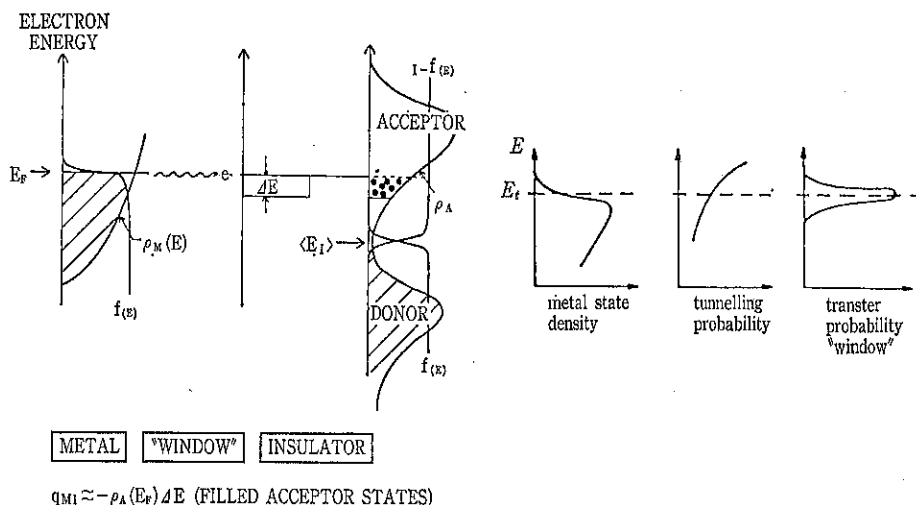


Fig. 8 高分子のアクセプターとドナーのモデルと電荷移動図（左図）とフェルミ準位に近い準位の電子が移動することを説明

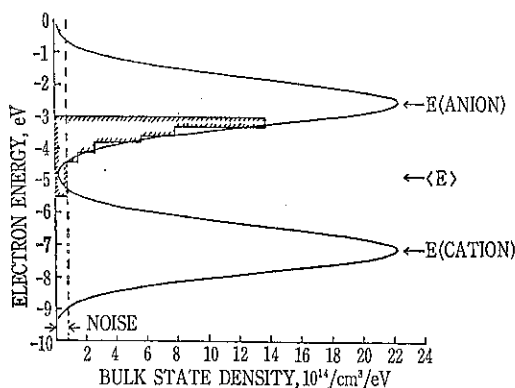


Fig. 9 アニオンとカチオンの固体状態のガウス分布代表図（ポリメチルメタクリレート）

(Ⅲ) Anderson⁴⁾ の現象剤帯電機構

混合したトナー、キャリア間に Duke らのモデルと同様に各々のアクセプター、ドナーによる電子交換反応から帯電速度が決定されると考える。電子交換反応から帯電速度が決定されると考える。電子交換反応として、次の4式を挙げている。

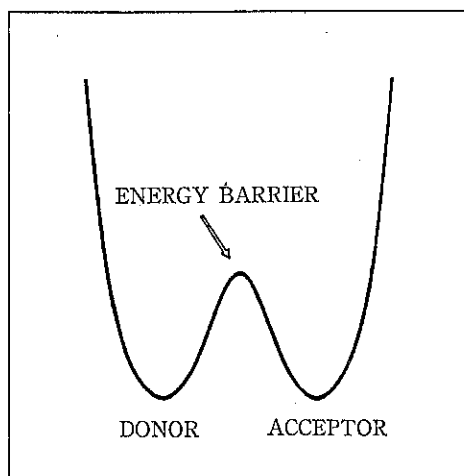
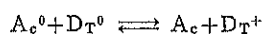
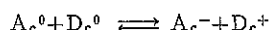
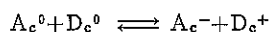
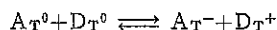


Fig. 10 ドナーとアクセプター間電子転移のためのエネルギーレベル図

ここで、T, C はトナー、キャリア表示

A: アクセプター, D: ドナー

次に比電荷は次式で表示される。

$$Q/M = \frac{(M_t: \text{トナー質量 } M_c: \text{キャリア質量})}{\{(M_T/M_c)([A_T^-] + [D_T^+]) + [A_c^-] + [D_c^-]\}} \times \frac{[D_T^+] - [D_c^-]}{[A_T^-] - [A_c^-]}$$

次に、アクセプター、ドナーの帯電率は次の如くである。

$$M_T \frac{d[D_T^+]}{dt} = K_1 M_T^2 ([D_T^0] [A_T^0] - [D_T^+] [A_T^-]) + K_2 M_T M_c ([D_T^0] [A_c^0] - [D_T^+] [A_c^-])$$

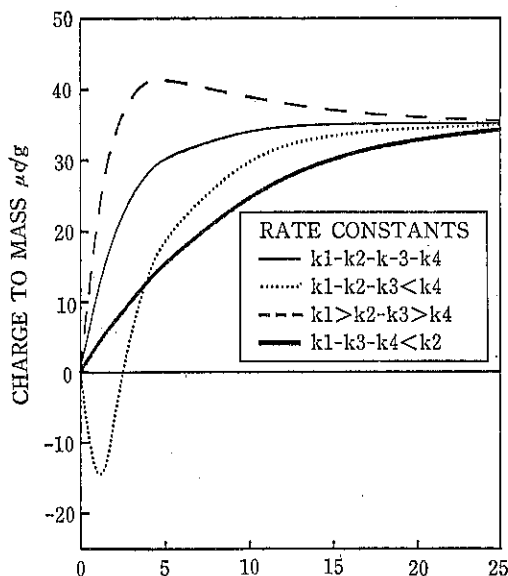


Fig. 11 質量当りの電荷量と速度恒数との関係 (混合時間に対する平衡電荷量)

$$M_T \frac{d[A_T^-]}{dt} = K_1 M_T^2 ([D_T^0] [A_T^0] - [D_T^+] [A_T^-]) + K_4 M_T M_c ([D_c^0] [A_T^0] - [D_c^+] [A_T^-])$$

$$M_c \frac{d[D_c^+]}{dt} = K_2 M_c^2 ([D_c^0] [A_c^0] - [D_c^+] [A_c^-]) + K_4 M_T M_c ([D_c^0] [A^0] - [D_c^+] [A_c^+])$$

$$M_c \frac{d[A_c^-]}{dt} = K_2 M_c^2 ([D_c^0] [A_c^0] - [D_c^+] [A_c^-]) + K_3 M_T M_c ([D_T^0] [A_c^0] - [D_T^+] [A_c^-])$$

ここで, $K_1 \sim K_4$: 電子交換速度定数

次にトナーの比電荷は次式にて表示する.

$$Q = Q_i + [Q_f - Q_i] (1 - \exp(t/t'))$$

Q : トナー比電荷

t : 時間

t' : 荷電の時定数

i : 初期電荷

f : 最終電荷

上式は Harper の提案式と同じ表現である.

(IV) 唐木田⁵⁾の2成分現像剤の帯電速度の式

キャリアを樹脂コートした直径 100 μm のスチールシヨットを用い, 2%のトナー濃度を用いた2成分現像剤における帯電立ち上がり速度の式を提案している. 帯電の立ち上がり速度が十分でないと, 複写画像における低濃度や高背景濃度, さらには複写機内汚れ等の問題を生ずる. このために現像剤帯電量あるいはその分布の時間(t)による変化に着目した解析が必要である. 唐木田

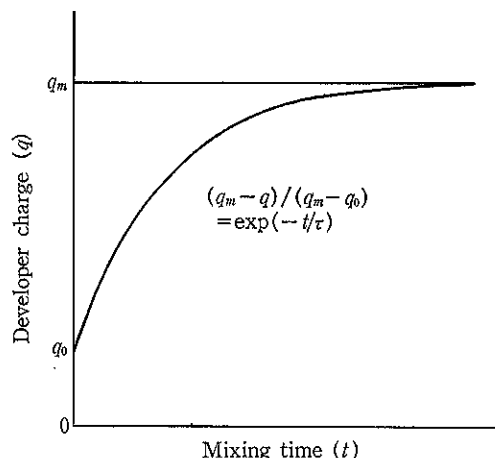


Fig. 12 混合時間に対する現像剤の電荷量の関係

は2成分現像剤の帯電速度の式を提案している.

$$(q_m - q) / (q_m - q_0) = \exp(-t/\tau)$$

ここで, q : t 時間現像剤を混合したときの帯電量

q_m : 飽和 (最大) 帯電量

q_0 : $t=0$ における q の値

τ : 緩和時定数

高温・高湿になると, q_m は減少するが, 帯電速度は増加する. トナー中にカーボンブラックの存在は帯電速度を著しく増加する. (τ が小さくなる) ($\tau=13 \pm 2$ 秒)

(V) 松井・岡⁶⁾によるカーボンブラックを含有するトナーの帯電性

トナーの帯電量 q は混合時間 t により変化する. トナーの帯電量はトナーとキャリアの仕事関数差からなり, 電荷漏洩の項が緩和の時定数 τ を含む項からなる. 時間 t における, トナーの帯電量 q の変化は, 松井, 岡によると, 次式で表される.

$$dq/dt = k(\phi_{TN} - \phi_{CR}) - \frac{q}{\tau} \quad (1)$$

上式を積分して, 境界条件 ($t=0$ のとき, $q=q_0$; $t=\infty$ のとき, $q=q_{\max}$) を代入すると, 次式が得られる.

$$q_{\max} - q = (q_{\max} - q_0) \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

$$q_{\max} = k\tau(\phi_{TN} - \phi_{CR}) \quad (3)$$

(2)式は, トナーの帯電の立ち上がりを定量化した式 (唐木田の式) と同じであり, 理論的解釈を与えている. (3)式は, トナーの飽和帯電 $q_{\max}$ が(1)式の電荷漏洩の項中の時定数 τ と帯電の項中のトナーとキャリアの仕事関数差 ($\phi_{TN} - \phi_{CR}$) との積に比例することを示している. k はトナーとキャリアの接触に関する因子で, そ

れぞれの形状、ミクロな凸凹、粒径、混合条件等による接触確率に関する因子、材料の柔らかさ、比重の差、混合条件等による熱的力学的変形に関する因子である。さらに、電子準位の密度や電子の局在化等の電子状態に関する因子が含まれていることが予想される。

一方、 τ は等価回路モデルによると、電気抵抗と静電容量の積($\tau=R \cdot C$)として表される。さらに、誘電体理論によれば、電気抵抗 R は誘電損失 ϵ'' の逆数に比例し [$R \propto (\epsilon'')^{-1}$]、静電容量 C は誘電率 ϵ' に比例する ($C \propto \epsilon'$)。誘電損失正接 $\tan \delta$ は ϵ''/ϵ' と定義されているから、時定数 τ は誘電損失正接の $\tan \delta$ と次式の関係が成立する。

$$\tau \propto (\tan \delta)^{-1} \quad (4)$$

(3)式と(4)式から飽和帯電量は誘電特性の $\tan \delta$ と関係づけることができ、(5)式として書き換えられる。

$$q_{\max} \propto (\tan \delta)^{-1} \cdot (\phi_{\text{TN}} - \phi_{\text{CR}}) \quad (5)$$

従来から、トナーの帯電量と誘電特性に相関が認められているが、(5)式をさらに変形した次式によって、この現象を説明することができ、モデルの可能性を示唆するものと思われる。

$$q_{\max} \propto (\epsilon'/\epsilon'') \cdot (\phi_{\text{TN}} - \phi_{\text{CR}}) \quad (6)$$

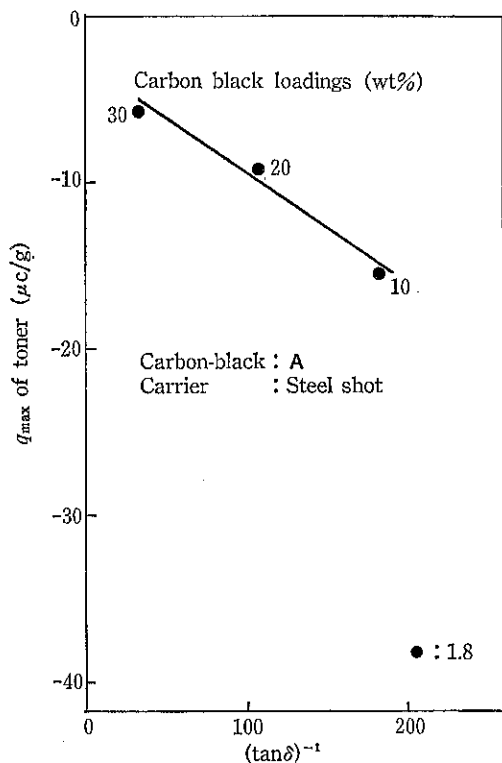


Fig. 13 $(\tan \delta)^{-1}$ にトナーの最大電荷量の関係

ここで、 $\tan \delta$: 誘電損失正接

ϕ_{TN} : トナーの仕事関数

ϕ_{CR} : キャリアの仕事関数

トナーの仕事関数はカーボンブラックの仕事関数だけでなく、バインダー樹脂の仕事関数の影響も受ける。

(VI) 柳田⁷⁾, 岡田, 岡の高分子の電子状態と帯電性の関係

柳田らは Duke らのモデルの妥当性を含めて高分子の電子状態を研究し、高分子のイオン化ポテンシャルと仕事関数を調べ、摩擦帯電との関係を検討した。イオン化ポテンシャルの測定に光電子放出測定装置を用いた。研究した高分子について、仕事関数とイオン化ポテンシャルの関係を調べた結果は、高分子のイオン化ポテンシャルとフェルミ準位は一致することが分かった。従来の結果と異なる原因は、光電子放出測定装置の感度が良く、小さな準位も測定できたためと考えられる。この結果、イオン化ポテンシャルが帯電の指標になることを明らかにしている。

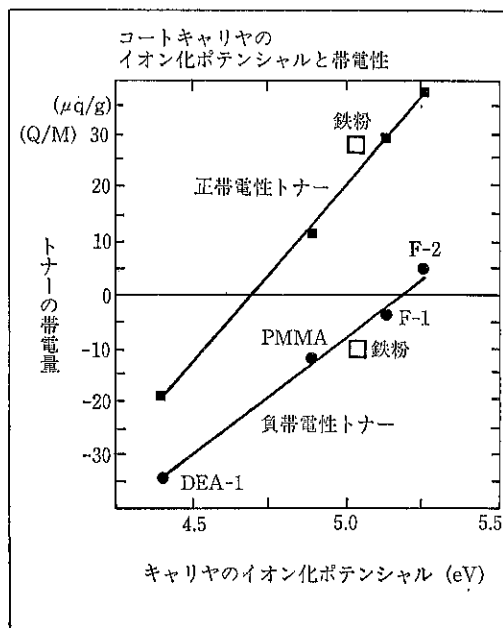


Fig. 14 摩擦帯電とイオン化ポテンシャルの関係

(VII) 松井⁸⁾, 岡, 稲葉の荷電制御剤の分子構造とトナーの帯電性

モデルと次の構成因子より成る。

- 1) 荷電制御剤分子のトナー粒子表面上での配向,
- 2) トナー粒子がキャリア粒子と接触する際の荷電制御剤分子とキャリア粒子間での水橋 (Water Bridge) の形成,
- 3) 荷電制御剤による水橋端のイオン解離の

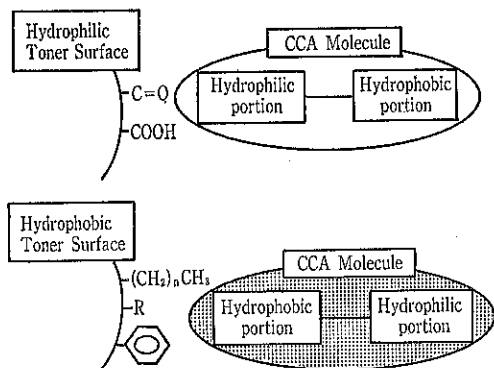


Fig. 15 トナー表面における荷電制御剤の配向性

三つの過程から構成される。荷電制御剤がトナー粒子表面で分子分散していると仮定している。荷電制御剤分子の配向：荷電制御剤はその化学構造によってトナー表面の材料と相互作用してトナー表面上で特定の配向をしていると考える。例えば、極性基*が比較的多い高分子表面では、荷電制御剤分子は極性基をトナー側に、疎水基**を空気側にして配向する。一方、極性基の比較的小さい疎水性の表面では、疎水基をトナー側に、極性基を空気側にして配向する。水橋の形成：トナー粒子とキャリア粒子の表面には、材料によって異なるが、吸着水が存在している。この水分子はトナー粒子とキャリア粒子が接触すると、トナー粒子表面の荷電制御剤とキャリア粒子表面の間に水分子の橋を水素結合によって形成する。最も水橋を形成しやすい状況は、トナー粒子表面で荷電制御剤分子の極性基が空気側に向き、キャリア粒子表面が親水性の場合である。荷電制御剤による水橋端のイオン解離：トナー粒子とキャリア粒子の間に形成された水橋の、トナー側水橋端の水分子は、荷電制御剤の分子構造や立体構造に基づく電荷分布の影響で分極し、ある程度以上になると H^+ (又は H_3O^+) と OH^- イオンに解離し、一方を引きつける。どちらのイオンを引きつけるかにより、帯電の極性が決まる。また、帯電量は荷電制御剤分子が解離する水分子の数によって決まる。以上のモデルに基づいたコンピューター・シミュレーションにより、荷電制御剤の分子構造からトナーの帯電性を予測し、次の結論を得ている。

1. カチオンを系統的に変えた負帯電性荷電制御剤の帯電性と、荷電制御剤分子に対する水分子の配向と電荷の違いを求めたシミュレーション結果は良好一致を示した。

* カルボキシル基、カルボニ基、アミノ基、等

**長鎖アルキル、芳香環等

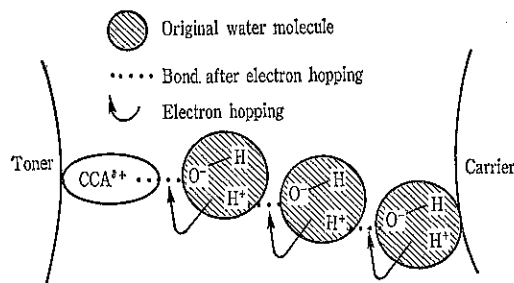


Fig. 16 負トナーの荷電現象

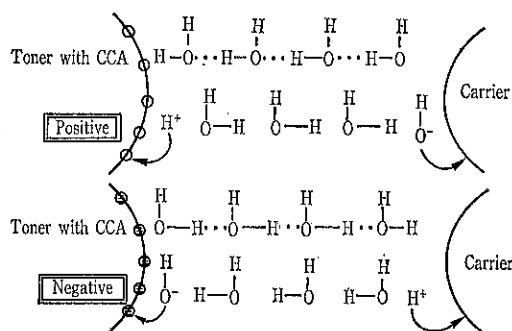


Fig. 17 トナー粒子とキャリア粒子の間に形成された水橋

2. 荷電制御剤に水分子を接近させると、このモデルで重要な働きをする水橋の形成がシミュレーションできた。また、その水橋の形成位置と水分子の配向は、トナーの帯電極性と一致した。
3. 以上により、荷電制御剤の帯電機構を説明する作用機構モデルとして、Water Dissociation Modelの妥当性が示された。
4. 今後は、統一的な荷電制御剤の分子構造と帯電性の関係を説明できるのが課題である。

(Ⅷ) 安西、山鹿の荷電制御剤の作用機構

粉碎 No. 35 の 114 頁に荷電制御剤の帯電性について記述しているが、ここでは追加のみ記す。疑似トナーの表面を洗浄除去し、表面に存在した荷電制御剤を洗浄除去したトナーの帯電挙動をみると、帯電の立ち上がりと帯電レベルが大幅に低下して、表面に存在している荷電制御剤が強く作用していることがわかる。しかし、表面荷電制御剤を洗浄した疑似トナーでも樹脂単独に比較すれば高い帯電量を示しているの、内部に存在する荷電制御剤も電荷付与効果のあることが分かる。次に、荷電制御剤をハイブリダイゼーション法、メカノフュージョン法、メカノケミカル法の外添法でトナー表面に融着さ

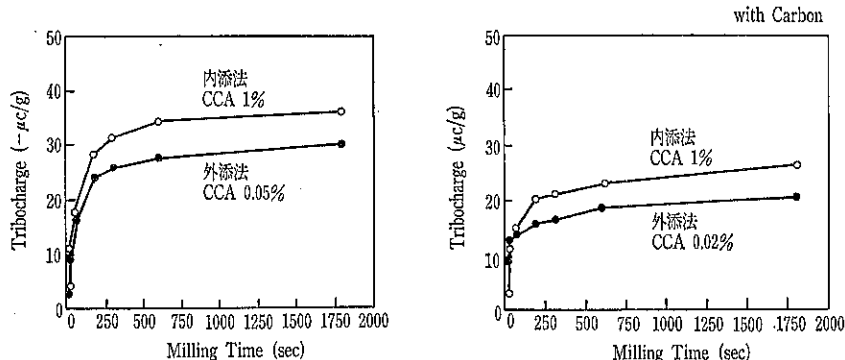


Fig. 18 内添法と外添法による混合攪拌時間に対する摩擦帯電量の関係

せる表面処理法で行うと、通常、行われている内添法（1%）に比較して、若干低いレベルであるが、0.02~0.05%と非常に少ない量で効果が現れており、帯電性付与という点では大きな威力を発揮する。

(IX) 南谷⁹⁾、鈴木、井上、大河原の極性制御剤の物理状態と帯電性

電子写真分野においては、Hauxwell らは荷電制御剤の分散性（溶解法）と画像品質について、次の如くである。

分散性が非常に不良……画質不良（荷電制御剤 不溶）
分散性が中間……画質良好
分散性が非常に良好……画質貧弱（荷電制御剤はほとんど溶解）

以上の如く、粉体トナーにおいて荷電制御剤の分散状態は、重要な要因であると言っている。しかし、荷電制御剤の分散性と帯電性について論じられている報告は少なく、各メーカーのノウハウに属する事例が多く、十分に説明されていない。安西ら、Macholdt らの結果と同様

に南谷らは荷電制御剤の粒径の小さい方がトナーの飽和帯電量は大きいこと、また、トナーの混練時間を長くすると飽和帯電量が低下していた。次に、溶解度パラメータ（SP 値）とトナーの帯電量の間にはバインダー毎に負の相関がみられ、SP 値差が大きくバインダーへの相溶性の小さい方が負の帯電量が大きいことが分かる。よって、ある程度分散性の不良な方が帯電量の絶対値が大きいと思われる。

トナー帯電量と導電性について、松井らによって次式が提案されている。即ち、トナーの飽和帯電量 $q_{\max}$ は、 $q_{\max} = K\tau(\phi_T - \phi_C)$ 、 τ : 緩和時定数、 ϕ_T : トナーの仕事関数、 ϕ_C : キャリアの仕事関数。ここで、 $\tau = R \cdot C$ 、 R : 電気抵抗、 C : 静電容量、電荷漏洩の項に着目して考えると、帯電した電荷を保持する意味で荷電制御剤の導電性は重要特性となる。Macholdt¹⁰⁾ らはピグメントイエロー97の電気抵抗にそれを含有したトナーの帯電性の関係を調べ、抵抗が $10^{10} \Omega$ まで増加するとトナーの帯電量も増加し、それ以上の抵抗であると顔料の粒径が支配的になると言っている。南谷らもトナー電荷の漏洩は、トナー全体の体積固有抵抗が高い場合、荷電制御剤

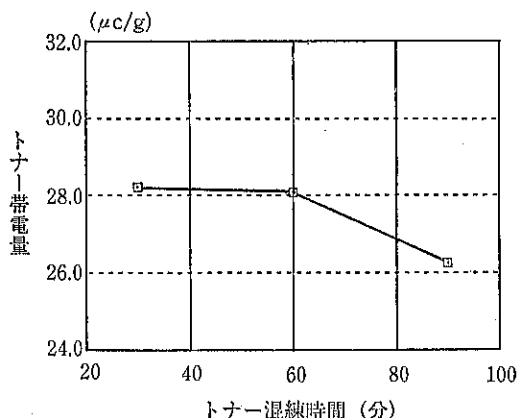


Fig. 19 トナーの混練時間と帯電性

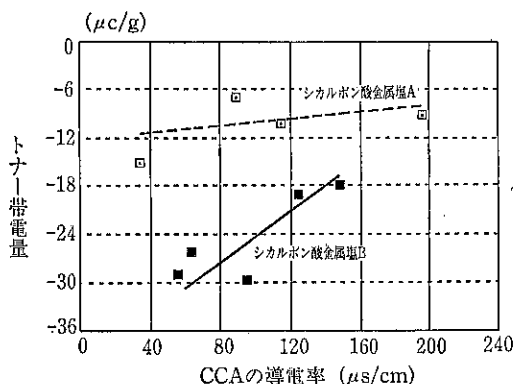


Fig. 20 CCA 導電率とトナー帯電量

の電気抵抗に支配的となるものと考えられると述べている。

(X) 橋本¹¹⁾, 赤木, 松岡, 曾山の無色負荷電制御剤の分子設計とカラートナーへの応用

画質の環境, 経時安定性はいまだモノクロトナーのレベルには達していない。主因はカラートナーの帯電不良にある。橋本らは荷電制御剤の化学構造と帯電挙動について, マゼンタトナーでは, テトラフェニルホウ酸塩類

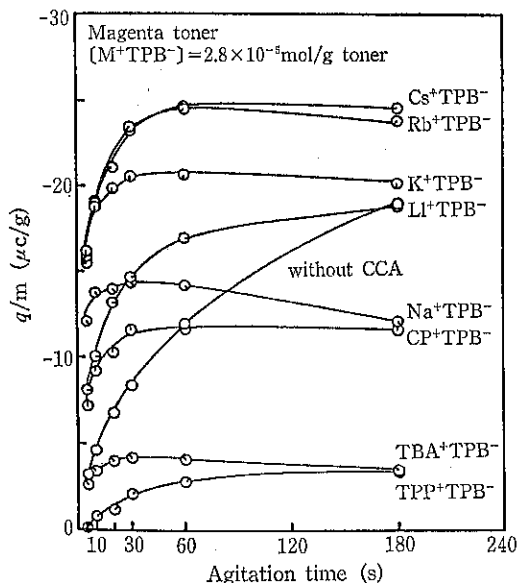


Fig. 21 トナーの荷電挙動に対するカチオンの効果

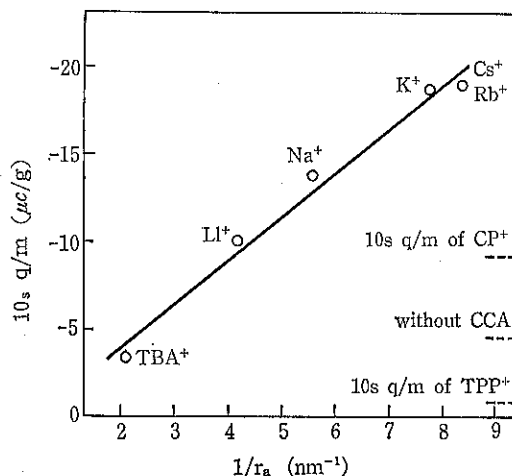


Fig. 22 トナー 10s q/m とカチオンのストークス半径の逆数との関係
 r_s : ストークス半径
 q/m : トナーとキャリアを10秒間攪拌後の値

(TPB 塩) の対カチオン (M^+) 置換によりトナー帯電性を広範に制御できることを, また, 実用的見地から荷電制御剤単独の帯電性ではなく, 荷電制御剤内添カラートナーの帯電性を評価しているが, 荷電制御剤添加トナーのひとつの特徴はトナー帯電速度の向上であり, 10s の q/m は荷電制御剤固有の帯電挙動を強く反映していると述べており, 次の如く結言している。

新規無色負帯荷電制御剤としてテトラフェニルホウ酸塩類を設計し, カラートナー

- 1) TPB 塩添加によりカラートナーの帯電速度向上と帯電の環境依存性改善ができた。
- 2) TPB 塩の対カチオン置換で負帯電を広範に (約 $20 \mu\text{C/g}$) 制御できた。
- 3) トナーの初期帯電量 (10s q/m) は対カチオンのストークス半径の逆数 ($1/r_s$) に比例することが分かった。
- 4) TPB 塩の帯電はイオン移行で説明しようと推測した。

(XI) 岡田¹²⁾, 岡のJCCA イオン移行帯電モデルのモンテカルロ法による計算機シミュレーション

岡田らは塩構造をした荷電制御剤の一方のイオンがキャリアに移行し帯電するモデルに対して, モンテカルロ法を用いてシミュレーションを行った。モデルとして, 表面に荷電制御剤を持つトナーとキャリアとからなる現像剤からなり, これらが接触を繰り返している系を考える。

このモデルは, イオンを含む系なので, イオン移行の Driving Force にはクーロン力のみを考える。キャリアとトナー上の荷電制御剤が接触している。帯電制御剤のイオンがキャリアに移行するのは, キャリアコート材から受けるクーロン力の方が, 他の荷電制御剤イオンから受けるクーロン力よりも大きいときである。

即ち, $F_1 > F_2$ のときには負の, また, $F_3 > F_4$ のときには正のイオンがトナー上からキャリアに移行し帯電する。

さらに, モデルの簡素化のために, 次のような仮定を

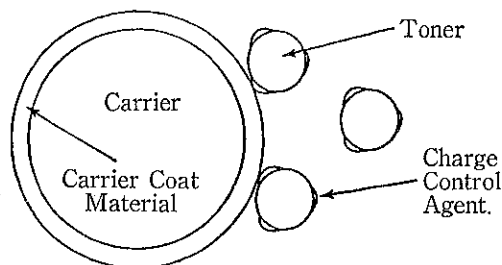


Fig. 23 現像剤の代表図

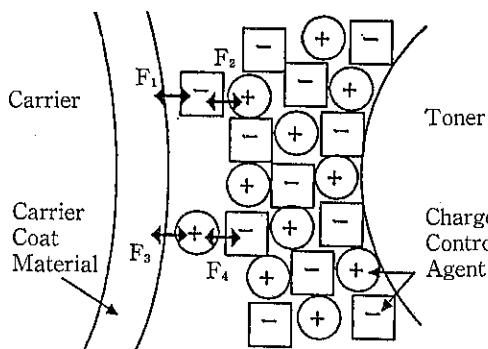


Fig. 24 トナー上の荷電制御剤によるキャリアとの接触

入れた。1. 荷電制御剤の少なくとも一部は、正のイオンと負のイオンがトナー上にランダムな向きに並んでいる（すべてが、きれいな結晶構造をしているのではない）。2. 現像剤が攪拌される際に、キャリアと荷電制御剤はランダムな向きで接触を繰り返す。シミュレーションの方法として、特に、分子間相互作用計算の方法は、帯電制御剤のイオンとキャリアコート材の分子や、荷電制御剤のイオン同士をランダムな向きに、ファンデルワールス半径が接触するまで近づける。そこで、荷電制御剤のイオンが、キャリアコート材から受けるクーロン力や、他の帯電制御剤のイオンから受けるクーロン力を計算する。この操作を多数回繰り返し、統計的に解析する。この結果、イオン移行モデルを支持する結果が得られた。

(XII) 山崎¹³⁾、山本、辻田、関、小泉の磁性トナーの表面組成と電子写真特性

磁性トナーにX線電子分光法（XPS）による表面化合物組成比の測定を行い組成比の測定が可能であることを見出した。そして、(1)トナー表面（約5 nm以下）に存

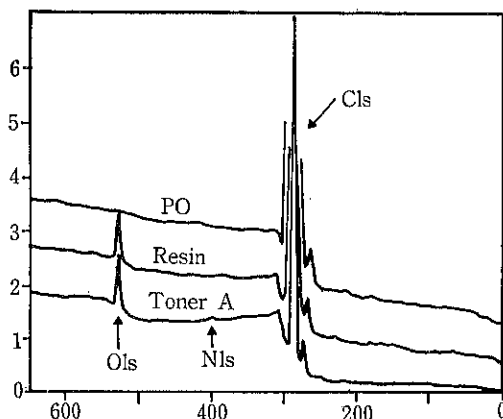


Fig. 25 BINDING ENERGY (eV)
Typical XPS chart

在するポリオレフィン（PO）は摩擦帯電性に寄与し、PO量は相互摩擦帯電における逆極性トナーの発生に大きな影響を与える。

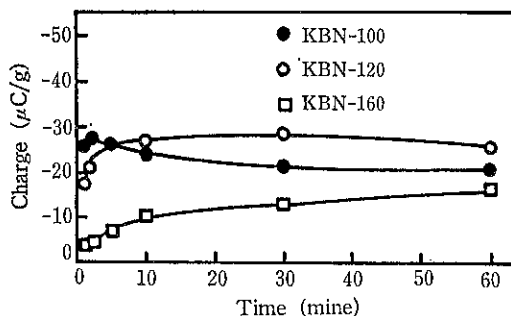
(XIII) 竹内¹⁴⁾、江口、落合、飯村のフェライトキャリアの組成と帯電能力

組成の異なるフェライトキャリアの自分自身の帯電性、およびそれらのキャリアによるトナーの帯電性を測定し、以下の知見を得ている。

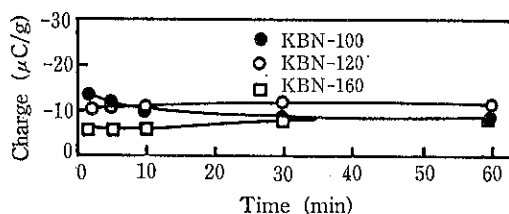
- 1) フェライトキャリア自身の摩擦帯電性は主成分である Fe_2O_3 の摩擦帯電性に類似している。
- 2) BaO は正帯電性が強いいため、 BaO を含むフライトキャリア自身の負帯電性は強くない。
- 3) トナーとの攪拌により BaO を含むキャリアからは BaO 微粒子が遊離し、帯電に影響を与える。
- 4) 帯電しているトナーでは、電荷は深さ1.1~1.6eVのトラップに保持されている。

Table 3 Fundamental properties of the sample ferrite carriers.

Carrier	Ferrite	Saturated Magnetization	Coerciv Force	Resistivity	Particle size
KBN-100	Ba-Ni-Zn	56 emu/g	28 Oe	$1.0 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$	74-149 μm
KBN-100A	" , BaO(0%)	41	14.5	5.0×10^8	"
KBN-100B	" , BaO(2%)	74	8.5	1.1×10^9	"
KBN-100C	" , BaO(5%)	64	36	1.4×10^9	"
KBN-100D	" , BaO(10%)	52	24.4	8.0×10^8	"
KBN-120	Mg-Zn	64	2.6	7.3×10^9	"
KBN-160	Li-Zn	80	4.3	8.1×10^8	"



Charging curves of the polystyrene-acrylic powder with sample ferrite carriers.



Charging curves of a toner with sample ferrite carriers.

Fig. 26 フェライトキャリアによるポリスチレン粉末とトナーとを摩擦帯電した帯電特性

む す び

以上、電子写真用トナーにおける粉体工学(II)として、トナー帯電性の最近情報を追記という形で報告した。

複写機・プリンタの画像品質はトナーの帯電性の設計によって決定されている。しかしながら、トナーの帯電機構は一部が解明されているが、これからが本格的に解明されるものと思っており、物質構造と使用設計面とのさらなる解明および理論づけと実験面との対比を望む。

引用文献

- 1) L. B. Schein: "Electrophotography and Development Processes," Springer Verlag, New York pp. 63-93 (1988).
- 2) 村田雄司 "電子論に見た高分子化合物の帯電機構" 第29回 電子写真学会講習会資料, 1990年7月 電子写真学会.
村田雄司 "電子論的に見た帯電機構" 電子写真学会・静電気学会ジョイントセミナー, 1990年1月, 電子写真学会・静電気学会.
- 3) C. B. Duke: "The Localization of injected

charge in polymers and molecular solids" CAN J. CHEM. Vol. 63 pp. 236-242 (1985).

T. J. Fabish and C. B. Duke "Molecular charge states and Contact charge exchange in polymers" J. Applphys., Vol. 48, No. 10, Oct. pp. 4256-4266 (1977).

- 4) J. H. Anderson "Charging Rate of Dry Electrophotographic Developer" J. Imaging Technology Vol. 16, No. 6, Dec. pp. 204-208 (1990).
- 5) 唐木田健一: "現像剤帯電速度の決定" 電子写真学会誌27, No. 3, pp. 402-405 (1988).
- 6) 松井乃里恵, 岡孝造: "カーボンブラックを含有するトナーの帯電性" 電子写真学会誌 27, No. 3, 1988年, pp. 307-313.
- 7) 柳田和彦, 岡田興昌, 岡孝造: "高分子の電子状態と帯電性" 「静電気とイメージング」 電子写真学会・静電気学会ジョイントセミナー, 1990年1月資料, pp. 68-79.
- 8) 松井乃里恵, 岡孝造, 稲葉義弘: "帯電制御剤の分子構造とトナーの帯電性" 電子写真学会誌 30, No. 3, 1991年, pp. 282-293.
- 9) 南谷俊樹, 鈴木政則, 井上哲, 大河原信: "極性制御剤の物理状態と帯電性" 「静電気とイメージング」 電子写真学会・静電気学会ジョイントセミナー, 1990年1月, 資料, pp. 80-93.
- 10) H-T. Macholdt, A. Sieber: Soc. Imag. Sci. Tech., 14, (3) pp. 89-93 (1988).
- 11) 橋本健, 赤木秀行, 松岡弘高, 曾山秀彦: "無色負帯電制御剤の分子設計とカラートナーへの応用" "Japan Hardcopy '90" 論文集, 1990年6月, 電子写真学会, pp. 9-12.
- 12) 岡田興昌, 岡孝造: "CCA イオン移行帯電モデルのモンテカルロ法による計算機シミュレーション" "Japan Hardcopy '91" 論文集, 1991年7月, 電子写真学会, pp. 45-48.
- 13) 山崎弘, 山本洋子, 辻田賢治, 岡浩彦, 小泉美明: "磁性トナーの表面組成と電子写真特性" "Japan Hardcopy '89" 論文集, 1989年7月, 電子写真学会, pp. 33-36.
山崎弘, 山本洋子, 辻田賢治: KONICA TECHNICAL REPORT Vol. 3, JAN (1990) pp. 102-107.
- 14) 竹内学, 江口潔, 落合正久, 飯村勉: "フェライトキャリアの組成と帯電能力" "Japan Hardcopy '89" 論文集, 1989年7月, 電子写真学会, pp. 13-16.

欧米見聞録・見たまま・感じたまま

丹 野 浩 一*
Kouichi Tanno

複合粉体の応用化研究と、欧米の技術教育の現状調査を目的に今年7月末から10月末までの3か月間再び欧州を訪問する機会を得た。主な訪問先はドイツ、英国および米国。米国については今回初めての訪問になる。とくに今回の研修では米国の訪問にとくに関心をもっていった。と言うのは、これまで米国に関してよく耳にすることは都会の治安の悪さや初等教育の荒廃ぶり、米国の真似をしていたら日本もいずれ荒廃の道を歩む恐れがあるのではないか？ と単純につまらぬことを考えていたからである。このようなことを知人の米国人（米国の地方出身）に話すと、きまって“あなたは一面しか見ていない、本当のアメリカは違うよく見て欲しい”と反発されたものである。そこで、“ものを見ずして語ることはなかれ”と言うことで今回は複合粒子の応用研究調査に加え、是非自分の足で多くの難題を抱える米国を直視したいと思いとくに興味をもって訪問した。

研修の中心は粉体加工学で世界の指導的役割を担うドイツのマックスプランク粉末冶金学研究所である。二度目の訪問になり約6週間滞在した同研究所は、ドイツ国鉄（DB）スツットガルト駅から国電（Sバーン）でスツットガルト大学駅まで約20分、そこからバスで10分の深い森や緩やかな丘陵に広がる麦畑に囲まれた郊外にある。宿舎はスツットガルト大学近くの白壁の1軒家、周囲に広がるこの豊かな自然に誘われ私はこのような丘陵地帯を朝夕散歩がてら通った。研究所裏の森の中を散歩しながら20分も奥に入ると、深い森が急に開けてピアガーデンがあり、そして昼下がりには時折研究所の前を数百頭の羊の群れが牧羊犬に囲まれ別の牧草地へ移動していく、いかにもドイツらしい豊かな自然に恵まれた光景

である。こんな風景を研究所の窓から眺めていると、基礎研究重視のマックスプランク研究所の姿勢がこのようなゆったりした環境から生まれていることもうなずける。のどかな外の風景とは異なり研究所の中では所員の役割や設備の利用形態は実に機能的かつ合理的に運営されている。ここではセラミックスの焼結プロセスやアトマイズとその焼結、およびそれらの理解を助ける拡散現象や状態図などについての深い基礎研究に主眼が置かれているが、一方では複合焼結材料や反応焼結など新しい粉体加工学の応用分野の研究も盛んに行われている。

ところで私どもが行っている複合粒子やアトマイズの研究をいくつかの研究所で紹介する機会を得たが、それぞれに国柄を示す面白い反応がみられた。ドイツでは具体的な耐熱・高疲労強度材料の開発に直結するアトマイズ技術に強い関心が持たれ、とくに回転アトマイズ法が共通して持つ特理的問題、すなわち射出された液滴の軌跡の解析や、微細化原理などの基礎的問題について関心が集中した。しかし、複合粒子についてはまだ関心が薄く界面の接合や被覆層の形成過程における粒子の成長過程あるいは融合など粉体加工学に共通の基本的問題に関心が持たれたものの、複合問題が共通して抱える界面制御の技術的問題が山積していることや強度発現機構などがまだまだ不明確であることから、材料そのものの応用面にはほとんど反応が見られなかった。また、強度材料を開発する際大きな問題となる不純物混入に対する機械的手法の在り方にも問題が投げ掛けられた。反対に米国では基本的原理よりも材料としての応用面への関心が高く、現実にとどのような材料に応用できる可能性をもつかに興味を持たれ、実に多様なアドバイスを受けることができた。たとえばニューヨーク州立大学のハーマン教授やドレクセル大学のローリー教授のところでは溶射への応用が、そしてカリフォルニア大学デービス校のムーニ

* 宮城工業高等専門学校
(〒981-12 名取市愛島塩手字野田山48)
Tel. 022-384-2171

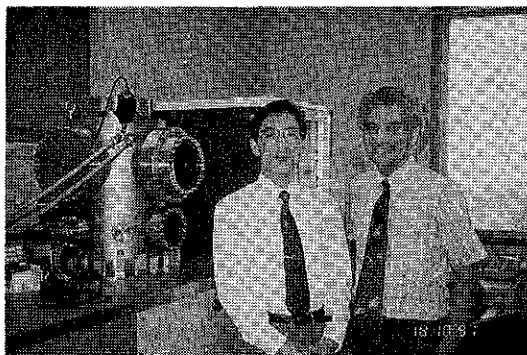


Fig. 1 カリフォルニア大学デービス校・ムーニエ教授と博士のオリジナルになる反応焼結装置を前に

エ教授 (Fig. 1) には反応焼結への応用研究に関心が集まった。ところがアトマイズ技術については、すでに量

産され成熟した技術になっているためかとくに関心は持たれなかった。

ところで、今回は研究以外にも多くの刺激を得た研修であった。感じたままにその一端を紹介したい。ご存知のようにドイツは、多少複雑な教育制度をもっている。その概要はFig. 2 に示すようなものである。大きく分けて職業学校、単科大学、総合大学の3コースになり、そのうち私は上級職業学校と大学を訪問した。このうちパダボーンにある上級職業学校では、1日授業に直接参加する機会を得た。訪問した学科は情報学科、機械工学科および金属工学科である。この学校は全日制コースとパートコースがあり、総勢約3,000名余の学生を抱えている。施設面では大学に比べれば少々手狭で十分とはいえないようであるが、設備・教育面では大変充実していて、廊下や学生ホールは最近の病院のように大変広

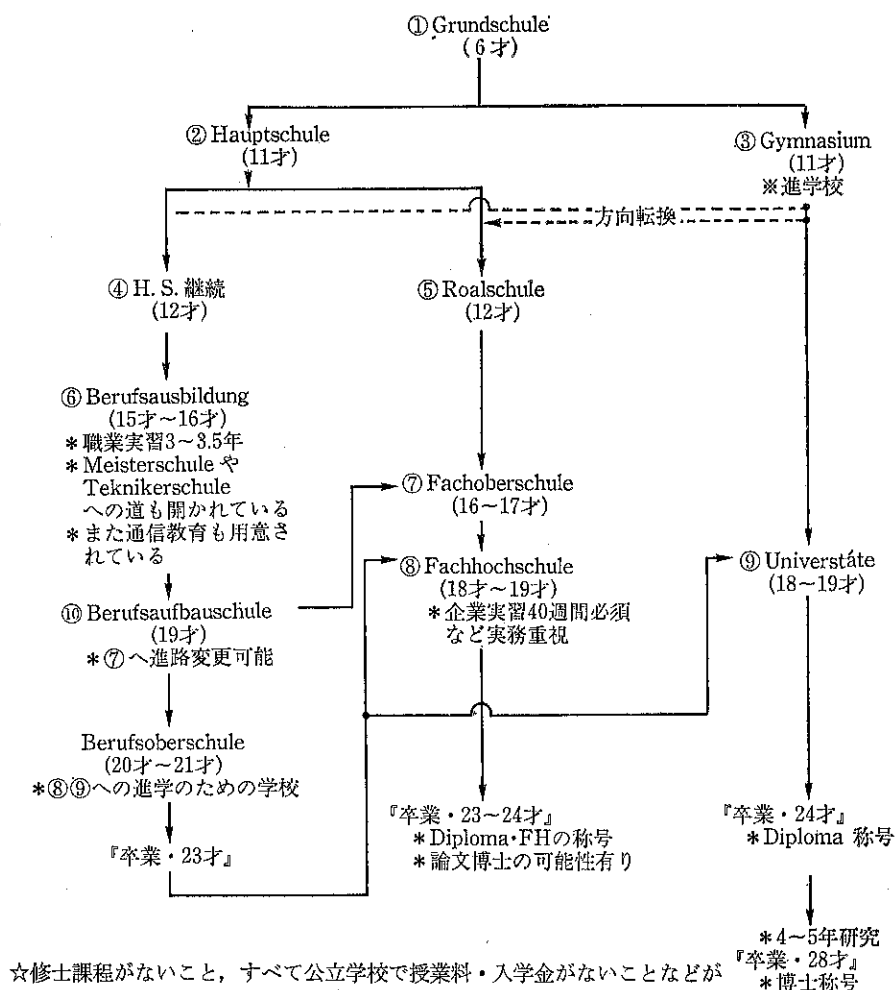


Fig. 2 ドイツの教育制度

く明るい。1クラス約20人の少数構成で、一人一人に目がよく行き届き常に対話形式で講義が進められており、教師の質問に対し学生が次々に積極的に発言する。間違ってもあまりおくびれる様子もなく、教師もこれを受けて次の質問導入を計り活発に生き生きと運営されていた（教師の話では年度当初のため学生が意欲的なのだとのことではあったが…）。演習などはこれをさらに半分に分け10人ずつ2クラスに別れ、コンピュータや制御などの実験を行う。機器はすべて一人1台与えられており、とくにコンピュータを使った情報化教育が大変充実していて、C言語とユニックスを用い、機械工学科でも情報学科でも一人一人がモジュールを組み最終的に制御動作確認まで一連の実験を一人一人が行っていた。基礎を重視した小人数教育の特色を生かしてほぼ全体の学生の理解を待ちながら、最後まで確実な教育を行っている。また大学では徹底した理論重視の教育に対し、単科大学や職業学校では就学中に長期に亘る企業での実務研修が行われている。たとえば単科大学では実習期間はなんと40週間もあるそうで実学重視の姿勢がうかがえる。確実な基礎学習と企業での実体験に裏打ちされた高性能の工業製品が多いのもうなづける。約2時間ほど学生たちに高専のことや研究概要、さらに食文化などについてたどたどしい英語と教師のドイツ語通訳を交えて討議をしたが、皆活発で質問が絶えること無く続いた。やはり自動車王国の若者たちらしく車の話になると目を輝かせドイツの車が優れていることを強調していた。そして日本のバイクは性能がよく世界的に普及していることなどを話すと、BMWのバイクの方がもっと性能がよいと“ムキ”になって反発もしていた。学生たちの受講態度は積極的でしかも楽しそうに、実に生き生きしていることが強い印象で実に楽しい経験となった。一生懸命だね？と質問すると決まって『勉強しないと卒業できないから』とか『編入したいから』とはっきりした答えが返ってくる。日本の場合はどうだろうか、『なんとかなる』と思っている学生が多いのではないだろうか？ 気になることである。基本的には低年齢で進路がほとんど決まる複線化が特徴のドイツの教育では、11歳前後の若年で、ほぼコースを決めることになるが、ギムナジウムが続けられずコース変更をする子供もいるようで、やはり低年齢で進路を決めることについては問題も多いようである。子供のギムナジウムへの適否判断は学校の指導に加え親自身が相当責任をもって関与しているようで、この判断はなかなか難しい問題のようである。近年は、それぞれ上の学校への編入も盛んに行われるようになってきているとのことである。日本では塾が問題にされているが、以外にも子供たちはよく勉強するようで、ギムナジ

ウム低学年で毎日約1時間から1時間半分の宿題が、上級職業学校で約3時間分の宿題があるとのこと。ちなみに、米国では高校以下の教育は相当自由で余裕があるようであるが、大学になると一転4～5時間程度勉強しないといけないとのことである。米国に留学した学生から、“これまで（日本で学んでいる間）これほど充実してしかも楽しく勉強したことはない”とよく聞かれることがある。これを裏づけするように訪問したドレクセル大学やカリフォルニア大学デイビス校をはじめ、訪問したどの大学でも図書館は満員、デイビス校では諸手続のため事務に並んでいる間も路上に座り込んで専門書にしている学生たちの姿も見られた。しかしどこでも学生は明るく洋々としているようで頼もしい（ただし、米国人に言わせると最近の学生から笑顔が消えているとのこと、むしろ日本人の方が“陽”であるともいわれたが、はたしてどういう意味であろうか……）。

このほかにも欧米との意識の相違点が多く目に付き、考えさせられることが多く多少思い付くまま記してみた。例えば省エネ……、訪問した学校の教職員は省エネから現在も自家用車に乗り合いで通勤していたし、泊めていただいた教員の家庭（片田舎バダボーン）を例にとってみると、例えば持参したプレゼントの包装紙は丁寧に剝がして保存する。日本の包装紙は紙質も良く綺麗なのでクリスマスのプレゼントを包むとのことである。日本の包装は過剰包装で品物が出てくるまで3重にも4重にもなっていてムダが多いと指摘された。また雨水もタンクに蓄えていて、池や花壇の散水に利用していた。もちろんタンクは日曜大工で造られ、家庭菜園も無農薬野菜として楽しみの一つになっているようで、慎ましく生活している。こうしたところに環境問題やエネルギー問題に関心が高いドイツの一端がうかがえた。もちろんこのようなことをする真のゆとりがあるからできることではあるが……。米国でもカリフォルニアをドライブしてシェラニネバダ山脈を横断しているとき、風力発電のための無数の白色の風車が荒涼とした黄ばんだ山肌に延々と続く光景を見た。深刻な使用電力の急増問題が影にあることがうかがえる。しかしここは石油の豊富な地帯、数本井戸を掘れば原油が吹き出すところ、それにもかかわらず無数の風車、これも資源保護と環境の重要性を意識しているかがうかがえる一面ではないだろうか。日本はどうであろうか。比較すれば欧州とは比較にならないほど無駄の多い米国、資源小国でありながら同じ用に無駄の多い日本、節約もせず経済優先で使い放題、乗り合いも、節電も騒がれたときだけお印に実施されるだけ。この影には環境破壊に荷担する現実があることは承知のとおりである。世界のひんしゅくを買うのも当然である

う。

もう一つ研修旅行中肌で感じたことは笑顔の挨拶、そして身体障害者や老人あるいは乳母車を引いている婦人などに対し、何のためらいもなく手を差し伸べる親切心、ある時はホームから駅舎の外まで運んで手伝う青年も見た。またこの海岸も、そして極く一部の都市を除いて道路の中央分離帯などにゴミが無く綺麗なところ。そして日本の電話ボックスのようにピンクのチラシが子供たちの目の触れるところに散在しているところなどは、ほとんど見られず公共の場の美化に徹底した努力がはらわれていることが分かる。この点でも日本はどうだろうか。さらにドイツなど欧州では肩を触れ合っても“イックスキューズミー”とか“ソーリー”とか返ってくる。しかも笑顔で……。美人になど、それをやられると“気があるのかな”と勘違いをしたりする。しかしこれはどうも定着した礼儀らしい。日本に帰って気にしてみると、無言で過ぎ去ったり、あるいはブスツとして逆ににらまれたりすることもある。最近では若い女性にこのような態度が目立つように感じるが皆さんはいかがでしょう。このように、他人や公共の場に対する気遣いはとくに目につき、ドイツのいろいろな町の歴史的建造物の建替工事において、外壁をそのまま残しておいて内部のみを建て替えていることもそのあらわれであろう。日本の場合には保存が一時的に検討されるものの最終的にはほとんど取り壊される結果になっている。省エネについても同じで喉元過ぎれば……。あの騒ぎはなんだったのだろうと思うほど忘れて使いほうだい。地球規模では何も改善されていないのに……。こうしてみると、日本人はよく勤勉と言われるが実は以外にルーズでいい加減な国民なのかもしれない。あるいは単一民族ゆえか？、だからこそそれほど無頓着でいられるのかもしれないと思う。そして最後に訪問したアメリカ、トラムで移動したボストン郊外の美しい車窓、さらに静かなたたずまいのボストン郊外、さらにニューヨークからわずか30分

とは思えぬニュージャージー州のサミットの自然に囲まれた静かな町並み、一転ワシントン市誕生200年際フェスタにおける黒人のパワー溢れるパフォーマンスと危険な匂いのする夜の街、飛行機で横断する際約1時間もの長い間眼下に広がるグランドキャニオンを含む広大な砂漠、ドライブして体感した荒涼としたカリフォルニアの風景、サンフランシスコやロスアンジェルスあの広い片側5車線道路を埋める車の洪水（このうち5割強は日本車）、林立する超近代的高層ビル群等々、初めてのアメリカは私に大迫力で迫った。雄大な自然と国土の広さ、そして底知れぬ消費力に驚異を覚え、これらが混在しながらも世界のトップに君臨してきた不思議な大国アメリカ。経済力を支えにする日本は、やはり否応なく桁外れの消費国アメリカを意識せざるを得ないことが実感として知ることができた。確かにとてつもなく広大で違大ではあるが、多民族移入問題や児童の虐待・誘拐、抗争、麻薬、ホームレス等々、自由主義国の代表であるがゆえに抱える社会の荒廃（話を聞いてみると都会の小学校などは想像を絶するほどの活字にしにくいような内容の問題を抱えているようである）などの難問を抱える米国。米国人でさえサンフランシスコやロスアンジェルスなど都会に住むことを恐れたらうほど。一方、ソビエトが自然消滅し東西の均衡が破れた世界、統合されたドイツ、これまでの社会背景から東西国民の意識があまりに違い過ぎ、表で面とは違い実際の解決となると、表面には見えてこないものも含め多くの問題を抱えるドイツ、まもなく行われるEC通貨統合など世界は目まぐるしく変動している。この中であって日本人一人一人が世界に通用するセンスが問われる時代が来たことを強く直接肌で感じる事ができた極めて有意義な研修であった。

最後にドイツの教育制度・Fig. 2の整理には、アルピネ社の須原氏の親切丁寧なご協力をいただいた。またこのほか研修に当たり内外の多くの方々のお世話をいただいた、ここに記して謝意を表したい。

粉碎におけるエネルギー効率の考え方

神 保 元 二*
Genji Jimbo

1. 何故いま粉碎エネルギーか

粉碎がいかに膨大なエネルギーを食う操作であるかはあらためて述べるまでも無いところであろう。全世界で石炭・セメント・鉱石の粉碎に投ぜられるエネルギーは年間500億kWhともいわれるが、ドイツのシエナートは次のような数字をあげている¹⁾。

*1975年には全世界のエネルギー消費量のうち、3.3%はクラッシャーとミルで費やされた²⁾。

*1981年に発表された或るレポートでは、1978年には米国の電力の1.3%に当る 28.5×10^9 kWh が粉碎に費やされ、これに加えて粉碎で摩損した鋼の生産のために、さらに 3.7×10^9 kWh の電力が費やされた³⁾。

またアメリカのハーブストは、ある種の鉄合金のプロセスなどでは、原料処理のためのエネルギー消費量の50%以上を破碎・粉碎に消費していると指摘した上で、今後 Table 1 に示すような各トピックスの分野で省エネルギーがはかられていく可能性があるといっている⁴⁾。米国では National Materials Advisory Board (NM-

AB) の主導のもとに粉碎の分野での省エネルギーの推進が強力に進められているようである。

以上はいずれも大規模原料処理プロセスを中心にしたもので、わが国の国内産業での実態とはかなりかけ離れているとも考えられるが、わが国のように多品種少量生産が主流になりつつあるところでも、いまあらためてこの粉碎エネルギーが問題にされてきている。それは微粉碎ないし超微粉碎域においても、はじめは質的な面(粒度やその分布、形状など)のみが注目されていたが、現在では粉碎のような細分化法(Breaking down 法)が化学反応法のような生長法(Buiding up 法)に対抗するためには、やはりコスト面での優位を第一に考えざるをえないことが認識されてきたことと、超微粉碎のような長時間粉碎、ないしは高エネルギー密度粉碎では、発熱現象およびそれに伴うエネルギー変換現象(化学反応等)が無視できない問題となってきたからである。勿論わが国においてもセメント工場をはじめ大型ミルを用いているプロセスでの省エネルギーが大問題であることには変わりはない。いずれにしても、関心の重点がずっと微粉碎ないし超微粉碎の方に移ってきているわが国で

Table 1 粉碎に関して非常に重要な具体的なトピックスの各分野と、それぞれの年間省エネルギー割合⁴⁾

トピックス分野	現有の技術で可能な省エネルギー	技術改良によって可能な付加的な省エネルギー
粉碎・分級の機器設計	13%	29%
制御と最適化	10%	10%
粉碎助剤	3%	5%
材料	3%	3%

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

も、世界全体の動向にあわせて粉砕エネルギーの問題がいまあらためて注目されているのである。

2. 粉砕エネルギーとは、その表し方.

粉砕動力、粉砕エネルギーなど粉砕に要するエネルギーはいろいろな言われ方をしているが、まずその概念から明確にしておく必要がある。粉砕エネルギーあるいはエネルギー効率といっても、その中にはいくつかの段階が含まれている。Fig. 1 に示すように、まずモーターへの入力から始まり、次にミル自体を運動させるエネルギーが考えられる。次に実際に粉砕を行う媒体（ボールミルならボール、高速回転ミルならハンマー等衝撃板）そのものが消費するエネルギーが問題となる。これを正味の粉砕エネルギーとして、ここから先は被粉砕物の側の要因によってエネルギー効率が決められていくと考えるのである。

ところが Fig. 1 中にも示されているように、粉砕機自体の消費エネルギーまでは測定もそれほど難しくなく、しかも実用ミルではこれはほとんどモーター消費動力量と一致するので余り問題がない。しかし粉砕機に伝達されたエネルギーのうち、どれだけが粉砕媒体にいくのかは測定がきわめて難しい。筆者が知る限りでは振動ミルでミル中のボールを固定した状態を模擬した錘りを用いて測定を試みた例⁹⁾があるぐらいであろう。この辺が粉砕研究の1つのウィークポイントとなっている。

さらにその先の粒子集合体へのエネルギー伝達が最終的に粒子の破壊につながるプロセスは、全くのブラックボックスである。このため、ミルの中ではなく、他の実験装置の中で粉砕ないし粉体層に力を加えて破壊実験を

行うことによってこの間のプロセスをシミュレートしようという試みが無数といっているほどなされているが、後述するようにまだ成功の段階とはいえない。そこで逆に最後の生成微粉の表面積が理論的な固体の表面エネルギーを有していると仮定して Fig. 1 中の G の値を計算してしまうという方法もとられている。以下の真の粉砕エネルギーというのは基本的にはすべてこのようにして求められているものであるが、このため粉砕効率の評価について混乱が起きていることも否めない。

きわめて実用的に粉砕機的能力をエネルギー・ベースで表わす場合に使われる値に「比粉砕エネルギー値」または「比動力」というのがあって、通常 kWh/t で示される。すなわち碎料 1t を処理するのにどれだけの電力を食うかであらわすものである。これは当然微粉になるほど大きい値をとり、一般的には Fig. 2, Fig. 3 のような傾向を示すと考えられている。Fig. 2 は同志社大学の奥田先生が粉体工学会の粉砕グループ会でのアンケート調査をされその結果をまとめられたものである⁹⁾。一般に粉砕域から微粉域にかけて粒径減少に反比例してエネルギーが増加しているように読みとることができる。粒径は比表面積に反比例するから、このことは結果トータルで Rittinger 則が成立していることを示している。Fig. 3 では粉砕方式の差の影響も大きいことを示している。

このような比粉砕エネルギー値は各粉砕機についてもよく求められており（攪拌ミルの1例を Fig. 4 に示す）⁷⁾、最近ではこれがかなり共通的なエネルギー・ベースの粉砕機の表示法として定着しつつあるように思われる。なお Fig. 4 も Rittinger 則の成立を示している。

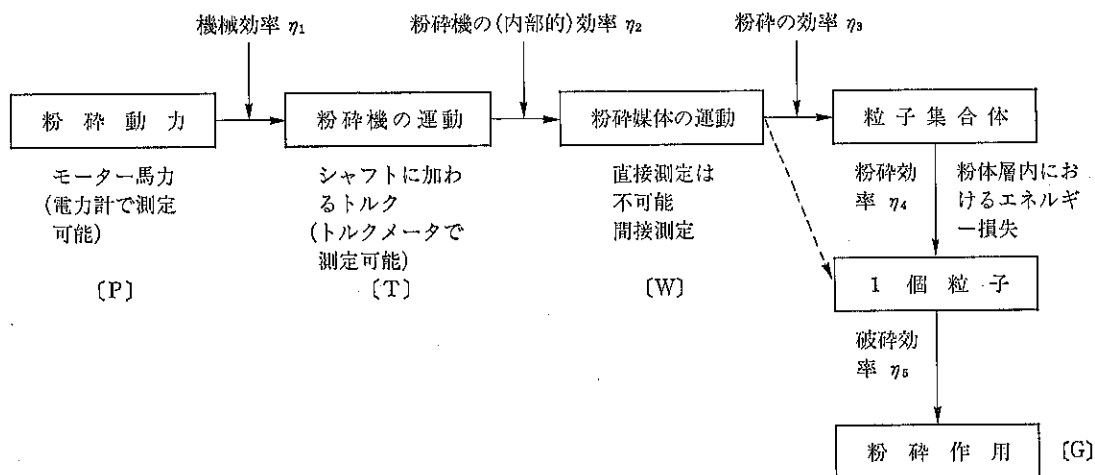


Fig. 1 各種の粉砕エネルギー効率とその測定方法

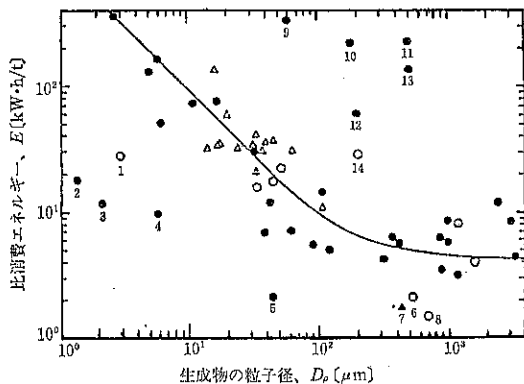


Fig. 2 成生物の平均粒子と比消費エネルギーとの関係

粉砕機種

- N-型粉砕機 △ T-型粉砕機
● I-型粉砕機 ▲ A-型粉砕機

材料: 1 タルク, 2 焙焼物取出物, 3 グラニュー糖, 4 黒酸化鉄鉱, 5 焼石膏, 6 椰子殻, 7 水ガラス薬自硬性鉄粉, 8 ホワイトモランダムアルミナ, 9 ナイロン, 10 高压ポリエチレン, 11 プレーキランニング, 12 アメリカギルソナイト, 13 ポリビニルアセテイト, 14 中性無水芒硝

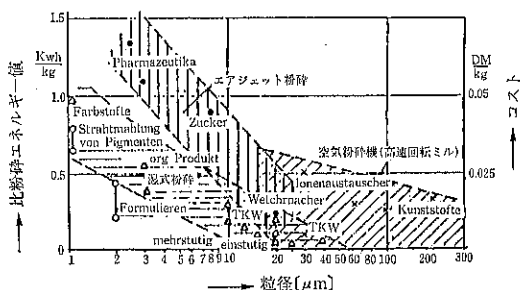


Fig. 3 比粉砕エネルギー値と粒径の関係 (特に粉砕方法の違いの影響—ドイツの例)

3. 粉砕操作におけるエネルギーの流れと粉砕効率

比粉砕エネルギー値は Fig. 1 でいえば P 値に関するものであるのが一般的であるが、もう一步エネルギー効率についてつめようとするなら、さらに T, W についてのエネルギー消費を知り、さらにできれば G についても解明を進めたいところである。

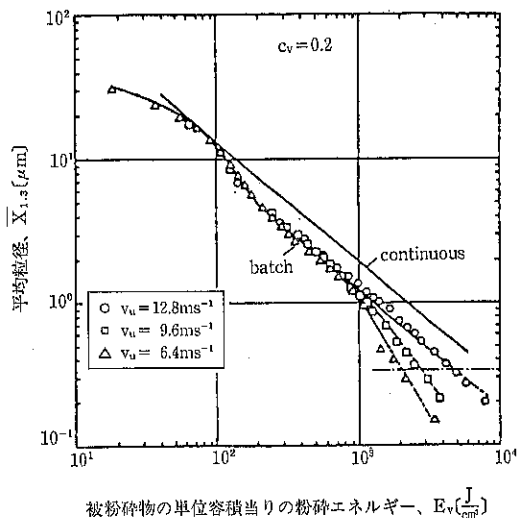


Fig. 4 横型攪拌ミルの単位容積当りのエネルギー所要量 E_v と生成微粉の重量平均径 $x_{1.3}$ の関係。被粉砕物の比重はほぼ 1.4 位と考えられるから、 $1 \left[\frac{\text{J}}{\text{cm}^3} \right]$ は約 $0.2 \left[\frac{\text{kWh}}{\text{t}} \right]$ としていいであろう。 V_0 は攪拌翼の回転線速度。

この点で粉砕機のエネルギー収支を測定しようという試みは決して少なくなかったのである。その数例を Table 2 に示す。表中のデータは必ずしも厳密な測定結果ではないが、注目すべきことはエネルギーのほとんどが熱として散逸していることである。雑損失の中でも媒体の加熱がほとんどであることを考えると、粉砕エネルギー入力とはほとんど熱になると考えていい。測定結果はしばしば出力が入力を超えるが、これはもちろん測定誤差範囲内のことと考えられる (ただし、純理論的には発熱が入力を凌駕することも考えられないことはない)。

なお表中理想粉砕仕事というのがあるが、これは推算値であって余り意味はない。

そこで次にこの理想粉砕仕事、つまり Fig. 1 中の G に相当する真に固体粒子を粉砕し固体の表面を増加させるのに必要なエネルギーをどう求めるかが問題となる。これについては Table 3 に示すように非常に多くの試みがなされている。もちろん、これもそれぞれに工夫をこらした測定を行っているので、基準も不明確なものが多い。理論値は固体の表面張力から純粋に物性論的計算を行ったもの、半理論値は理論計算が容易な NaCl 結晶の穿孔エネルギーと、それぞれの固体の穿孔エネルギーとの比較から推定したものである。その下の 4 つの項目はなるべく純粋な形で粉体粒子の破砕実験を行ったものである。その下「ロール圧縮」から下は、ほぼ実際の

Table 2 実際の粉砕機でのエネルギー消費の配分 (a: Carry, W. F., Trans. Instr. Chem. Engrs., London 102 (1946), b: 鈴木末男; 粉体工学会誌, 7 299 (1970), c: 文献5)

粉砕条件 消費 エネルギー	コンバウン ドチューブ ミル (運式) セメントク リンカー (a)	ハーディ ングミル (2.4mφ) 燐鉱石 (a)	ハーディ ングミル (3mφ) 無水セッコ ウの混合物 (a)	ハーディ ングミル (4.1mφ) 石炭粉 (a)	ハーディ ングミル (3mφ) 無水セッコ ウ (a)	ハーディ ングミル (3mφ) 石炭 (a)	チューブ ミル セメント	高速衝撃ミ ル プラスチック	開回路連続チ ューブミル (2.4φ×12m) クリンカーと セッコウの混 合物 (b)	実験室用 小型振動 ミル (パツチ式) (c)
純粋に機械的な 損失(軸受歯車, 電動機など)	12.3%	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1	8.2~14.9%	55~69%
ミル胴からの輻 射熱量	6.4%	*2	*2	*2	*2	*2	*2	*2	8.7~22.2%	8~20%
砕製物の持ち逃 げ熱量	47.6%	40%	40%	18.3%	37%	19%	37%	5.4%	42.7~71.6%	18~34%
空気の持ち逃げ 熱量	31.0%	26.5%	26.5%	13.8%	28.5%	24%	3.5%	84%	11.2~16.5%	—
水の蒸発に要し た熱量	—	18%	18%	56.4%	15.5%	13%	7.5%	—	—	—
雑損失(粉砕媒 体の摩擦, 加 熱, 音, 振動そ の他)	2.1%	27% (*1, *2 も含む)	27% (*1, *2 も含む)	7.5% (*1, *2 も含む)	20% (*1, *2 も含む)	44% (*1, *2 も含む)	52% (*1, *2 も含む)	11.6% (*1, *2 も含む)	—	—
理想粉砕仕事	0.6%	—	—	—	—	—	—	—	0.14~0.22%	—
		全体で 4% 連続粉砕	全体で 11.5% 連続粉砕	全体で +4% 連続粉砕	全体で 1% 連続粉砕	微粉砕 連続粉砕	ミル全体を 水冷式で冷 却している 連続粉砕	連続粉砕	実操業ミル を使用	

Table 3 固体粒子の破碎・粉碎に必要な真のエネルギー（なお $1 \text{ [g-cm/cm}^2\text{]}$ は $9.8 \times 10^{-5} \text{ [J/cm}^2\text{]}$ である。）

粉碎方法・装置	測定者	測定条件	物質	破碎・粉碎エネルギー (s-cm/cm^2)
理論値	Edser		石英	0.9
半理論値	Kuznetsov	穿孔エネルギー の比較値	石英 石灰石	0.8 0.08
圧縮粉碎	Rumpf Schöner		石英	76~160
衝撃振子ハンマー	Zeleny Piret	発熱量測定	石英	77
重錘落下法	Gross		石英	57
	Zimmerley		石灰石	13
	Johnson		石英	144~176
	Axelson		石灰石	94
	Pires et al		石英	137~147
高速衝撃	Behrens		石灰石	100~250
ロール圧縮	Ohe		石灰石	30~400
ロール粉碎機	Gaudin		石英	130
リングボールミル	Hughes		ケイ砂	320
ボールミル	Hukki		石英	407
				285
	Martin	発熱量測定	石英	910
	Schellinger		石英	110
振動ボールミル	Jimbo ら	発熱量測定	ケイ砂	16
			石灰石	8.3

ミルを用いた測定結果である。

この中で理論的に求めた値がいずれも小さく、純粋に実験室的に求めた値はそれより1桁ないし2桁大きい。そしてさらに実際のミルを用いた値はさらに数倍を示している。すでにミル入力ほとんどが熱に変換されることがほぼ確かめられているので、この熱換失を測定しなければあまり意味がない。そこでいくつかの測定で発熱量が測定され除外されているが、精度のいい測定は少ない。一番下の筆者らの測定⁵⁾のみが相当に精度のいいデータを出している故か、発熱量を除いた真の必要エネルギーとしてかなり小さい値を出している。それでももし理論値ないし半理論値が正しいと仮定するなら、粉碎エネルギー効率は1%~数%という低い値であることがわかる。その他の測定ではすべてエネルギー効率は1%以下であって、これが Table 2 の方に示されている値に対応するわけである。

では粉碎入力はなぜこのように本来の目的以外に散逸してしまうのだろうか。これについても種々のモデルが

提示されているが、ここでは Rumpf のエネルギー流れ模式図ともう1つデータを示そう (Fig. 5, Fig. 6)。

実際には Rumpf モデルで 2.→5. の間に大きいギャップがあるものと考えられる。というのは、通常粉碎速度定数 K は、媒体等の衝撃回数 n とそれによる粒子の破碎確率 P の積で表わされると考えられる。 $K=nP$ 。 n は一般的に $n \propto d_B^{-2}$, $P \propto d_B^2$ で、 n は媒体と被粉碎物の大きさの関係で決まるが、一般に $n=3 \sim 4 \rightarrow n=0$ というように変化し、従って最適ボール径が存在し、実際のミル操作はその辺りで行われていると考えられるが、その場合も媒体の衝撃力に大きい分布があり、媒体が応力を加えながら破壊応力に達せず、単にエネルギーを与えられてそのエネルギーを表面形成などで吸収しない場合、エネルギーは熱となって放散される。

4. 真の粉碎エネルギー効率とは何か

粉碎のエネルギー効率が極端に低いことは誰も否定することはとうていできまい。発熱量の大きさから誰しも

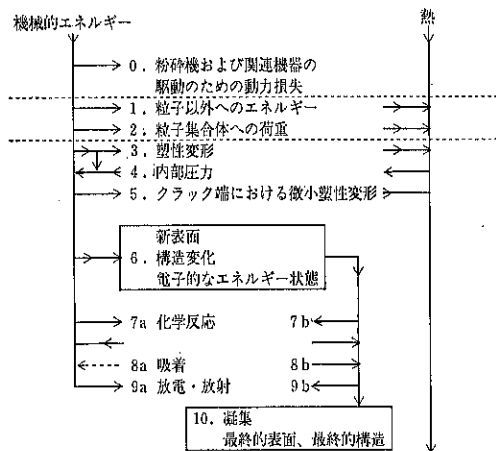


Fig. 5 粉砕のエネルギー流れに関する Rumpf モデル

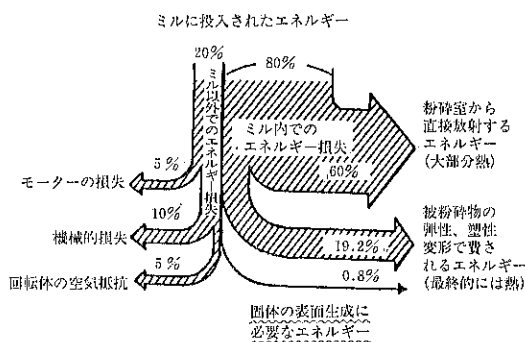


Fig. 6 粉砕エネルギーの配分模式図

感ずるところだからである。しかしそれでは多くの人（例えば Table 2, Fig. 6）が指摘するように、効率率が1%以下というのは正しいだろうか。

これには大きい疑問がある。というのは Table 3 にその1例を示したように、理論計算というのは表面エネルギーを表面張力などという破壊現象とは異なった現象から求めたものであって、これを基準にすることは充分吟味をする必要があるからである。粉砕のような破壊現象による表面形成は、表面原子の一層に止まっているとは考えにくく、数層ないしそれ以上に及び、その化学的、物理化学的変化がエネルギー収支に関係していることは当然だからである。さらにいわゆるメカノケミカル

反応（上記のような変化もこの中に入るかも知れない）がこれに加わることは現在では何ら特殊なケースとは考えられていない。ただしメカノケミカル反応としては発熱反応もありうるわけで、エネルギー吸収の側面からだけみるわけにはいくまい。

筆者としては Table 3 に示した数%オーダーの効率率はかなり妥当な線ではないかと考えており、今後さらに一層の検討が望まれるところである。

次にもう1点つけ加えるならば、このエネルギー効率の考え方は、粉砕という機械的単位操作を物質変換プロセスとしてみているものであって、同時に粉砕は材料の精密加工プロセスという側面ももっていることを忘れてはならない。旋盤のエネルギー効率などはあまり問題にされないのである。しかし一番最初にも述べたように、この操作が非常に大きいエネルギー消費に特徴を有することはやはり軽視できないのである。

5. 粉砕のエネルギー効率改善の方向

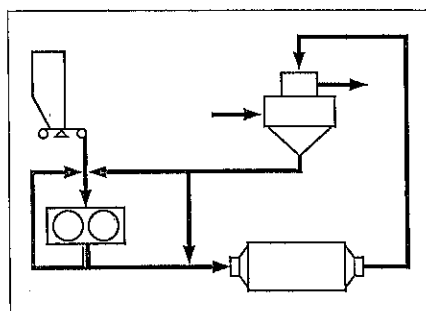
このように低いエネルギー効率を改善し、エネルギー大量消費を少しでも低減するため、種々の研究開発が進められていることはあらためていうまでもない。そしてそのようなエネルギー効率改善の対策とその結果が、同時に粉砕のエネルギーの流れを明らかにしていくデータをも与えてくれているのである。その点について最後に簡単にふれておきたい。

(1) 粉砕機の側から

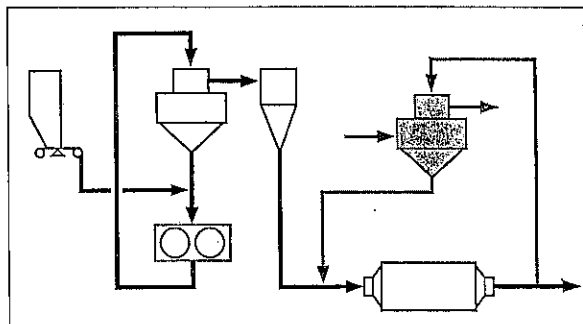
- (i) 最適粉砕条件を明らかにしていくこと。例えば最適ボール径にしてもまだ充分に明らかにされているとはいえない。
- (ii) より有効な粉砕作用の導入。現在微粉砕機でもかつての衝撃利用中心から圧縮・剪断を中心とする方向が有力になってきている。最近の高圧ロール圧縮粉砕方式（Fig. 7）などはその典型例で、Table 4にも示されているように格段のエネルギー効率の向上がみられている⁹⁾。

(2) 被粉砕物の側から

- (i) 粉砕助剤の利用。これはすでに各方面で広く利用されている方法であって（Table 5）⁹⁾、現在もなお次々に新しい助剤が開発されている。最も広く用いられているセメントの仕上げ粉砕では現在ジェチレングリコールが用いられている¹⁰⁾。しかしその基本的メカニズムについてはなお明らかにされていないのが現状である。最近では被中粉砕でスラリーの粘度低減をはかる助剤が注目されている。
- (ii) 低温ないし深冷粉砕。被粉砕物の破壊応力を低



HYBRID-GRINDING



SEMI-FINISH-GRINDING

Fig. 7 高圧ローラープレス粉砕機を用いた粉砕プロセス (Hybrid (左) と Semi-finish (右))⁸⁾

Table 4 高圧ローラープレス粉砕の採用による効率の改善⁸⁾

STEPS OF UPGRADING	CEMENT PROD. T/H	ENERGY CONS. kWh/t
1. WITHOUT ROLLER PRESS	107	42.9
2. HYBRID SYSTEM	150	35.8
3. SEMI-FINISH SYSTEM	260	30.7
INSTALLED BALL MILL ENERGY FOR 260 t/h		
SEMI-FINISH SYSTEM	4,200kW	
HYBRID-SYSTEM	7,100kW	
BALL MILL SYSTEM	10,200kW	

下させるため液体窒素などを用いる方法であって、有機材料や高温による変質をきびしく防ぎたい物質については成功している例もあり、現に利用もされているが、一般に低温化によって破壊応力は下がるが、他方でヤング率が上昇するなどエネルギー的にみると有利な場合の方がかなり限られている¹¹⁾。

(3) 粉砕システムの側から

- (i) 多段粉砕. 粒度が連続的に変化していく粉砕では1つのミル内で常時最適条件を維持することは難しい。そこで2つ以上のミルを用い、それぞれで最適条件を得るようにする。多室ミルはその変形。
- (ii) 閉回路粉砕. 分級機と組み合わせ、過粉砕を防ぎ、また生成微粉による粉砕効率低下を避ける。すでに広く用いられている方法である。
- (iii) 他プロセスとの組み合わせによるエネルギー回収. 粉砕の発熱現象は不可避免的なものとして、その排熱の回収によってエネルギー回収をはかる。乾燥と粉砕の同時操作などはもっともいい例である。

今後このような各方面から改善が進められることが期

待される。

6. 結 び

最近のファイン化傾向に応じて粉砕もミクロン域からサブミクロン域の粉砕を指向するようになったが、それに応じて従来は比粉砕エネルギー値、すなわち 1t の処理量当たりの消費エネルギーが数十kWh というオーダーのものを問題にしていたのを数百ないし数千kWh というオーダーのものをも対象としなければならなくなっている。粉砕エネルギー効率がそういう新しい局面に入っていることをまず認識する必要がある。

それに対して、最近粉砕のエネルギー効率に関する研究はむしろ低調になってきているといえよう。本稿中でとり上げたデータもいずれもかなり古いものばかりであった。微粉砕の粒度のみに着目するのではなく、あらためてエネルギー効率を系統的にとりあげる必要がある。最近の進んだ実験手段を用いれば、この面での飛躍的な発展も充分期待できるであろう。

アメリカではこの粉砕エネルギー効率改善のために

Table 5 各種助剤

液体助剤（ただし作用時にガスのこともあり得る）	メチルアルコール（ケイ砂 ¹⁾ ，石灰石，セメントクリンカー ²⁻⁴⁾ ，その他のアルコール（セメントクリンカー ^{5,6)} ，エタノール・アミン類（セメントクリンカー ^{4,5,7-10)} ，石灰石 ¹¹⁾ ），プロピレングリコール（セメントクリンカー ^{12,13)} ，エチレングリコール（セメントクリンカー ⁶⁾ ），ベンゼン（セメントクリンカー ^{4,14)} ），四塩化炭素（セメントクリンカー ⁴⁾ ，ケイ砂 ^{5,14)} ），アミンアセテート（セメントクリンカー ¹⁵⁾ ），水・水蒸気（各種の岩石 ^{1,3,6,14,16-18)} ），オレイン酸（アルミナ ¹⁹⁾ ，セメントクリンカー ⁶⁾ ），酢酸ナトリウム（セメントクリンカー ²⁰⁾ ），その他セメント粉砕用の各種製品（TDA, RDA, Polyfon T, Zec-Mill, G62, 109-B など ²¹⁾ ，無機分散剤（金属粉 ²²⁾ ），ドデシルアンモニウムクロリド（石英 ^{23,24,25)} ），セチルアルコールのセキサン溶液（石英 ²⁵⁾ ），トリポリリン酸ナトリウム（石灰石 ²⁶⁾ ），メチルシリコン油（セメントクリンカー ²⁷⁾ ）
固体助剤	ステアリン酸ナトリウム・カルシウム（各種岩石，アルミニウム ²⁸⁾ ，銅粉 ²⁹⁾ ，セメントクリンカー ^{6,16,28-31)} ，コロイド状シリカ（石灰石，ケイ砂 ²⁹⁾ ），カーボンブラック（セメントクリンカー，ケイ砂，石炭，石灰石 ^{4,6,7,29)} ），リグニンスルホン酸ナトリウム（セメントクリンカー ²⁷⁾ ）
気体助剤	アセトン蒸気（石灰石，セメントクリンカー ^{8,5)} ），水素（石英 ³²⁾ ）（グラファイト ³³⁻³⁵⁾ ）

*1 () 内は砕料を示す。

- 1) Ponisseril Somasundaran and Israel J. Lin: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **11** (3), 321 (1972).
- 2) Helfried Dombrowe and Lothar Scheer: *Silikattechnik*, **24** (4), 132 (1973).
- 3) 神保元二，鈴木宏：材料，**22** (238)，697 (1973).
- 4) 岩淵俊次：粉体工学研究会誌，Vol. 7, 8, 9 に「総説」として掲載。
- 5) Zezulka, J. and Z. Zacák: *Silikaty*, **2**, 165 (1971).
- 6) Ghigi, G. and L. Rabottino: "Zerkleinern", p. 345, Amsterdam (1966).
- 7) Scheibe, W., W. Dallmann and A. Rosenbaum: *Silikattechnik*, **21** (1), 11 (1970).
- 8) 古川猛，川村洋二，小沼栄一：材料，**22** (238)，693 (1973).
- 9) Schneider, H.: *Zem. Kalk Gips*, **22**, 193 (1969).
- 10) Beke, B. and L. Opoczky: *Zem. Kalk Gips*, **22**, 541 (1969).
- 11) 高橋：粉体工学，9月号，45 (1966).
- 12) Fischer, W.: *Zem. Kalk Gips*, **20**, 138 (1967).
- 13) der Schnei, H.: *Zem. Kalk Gips*, **21**, 63 (1968).
- 14) Götte, A. and E. Ziegler: *VDI Z.*, **98** (9), 373 (1956).
- 15) 古川猛ら：セメント技術年報第25回，69 (1971).
- 16) Seebach, H. M. V.: *Zem. Kalk Gips*, **22**, 202 (1969).
- 17) Mardulier, F. J.: *ASTM Proc.*, **61**, 1078 (1961).
- 18) 古川猛：小野田セメント研究報告，**23** (1)，45 (1971).
- 19) Abdel Fattah, W. I., T. R. Boulos, A. A. Yousef and G. M. Gad: *Powder Tech.*, **3**, 72 (1969, 1970).
- 20) Ghigi, G.: *il cemento*, **3**, 107 (1971).
- 21) Rose, H. E. and R. M. E. Sullivan: A Treatise on the Internal Mechanics of Ball Tube & Rod Mills. Constable, p. 236 (1958).
- 22) Quatinetz, M., R. J. Schafer and C. R. Smeal: NASA Tech. Note. 879 (1962).
- 23) Ryncarz, A. and J. Laskowski: *Powder Tech.*, **18**, 179 (1977).
- 24) El-shail, H. et al.: *Int. J. Miner. Process.*, **6**, 105 (1979).
- 25) 宇津木弘ら：材料，**28**, 810 (1979).
- 26) Hanna, K. M. et al.: *Powder Tech.*, **17**, 19 (1977).
- 27) Zadák, Z. et al.: European Sympo. Particle Techn., 1980-Amsterdam, Preprint p. 327.
- 28) Obbrich, M.: *Light Metals*, **7**, 157 (1944).
- 29) 内山赴，神保元二：東海大学紀要第3輯，60 (1975).
- 30) 神保元二，浅井信義：昭和51年粉体工学研究会春期例会前刷集，22 (1976).
- 31) 田中達夫ら：化学工学，**26** (3)，427 (1962).
- 32) Batel, W.: *Chem. Ing. Tech.*, **30** (10)，651 (1958).
- 33) 牟田明徳，角田光雄：工業化学雑誌，**71** (9)，1416 (1968).
- 34) 芝弘，深田恒太郎：粉体工学研究会誌，**6** (2)，87 (1969).
- 35) Harker, H., J. B. Horsley and D. Robson: *Carbon*, **9** (1)，1 (1971).

なり大きいプロジェクトが組まれていると聞く。わが国でも日本粉体工業技術協会の粉砕分科会でこの問題を取りあげるようになった。多くの方の関心とご協力を期待したい。

文 献

- 1) Schönert, K.; 1. World Congress Particle Technology (16-18. Apr., 1986, Nürnberg), Plenary Paper.
- 2) Rumpf, H.; 4. Europäisches Symposium Zerkleinern, Dechema-Monographien Nr. 79, 1976, S. 19/41.
- 3) Comminution and energy consumption, Report of the Committee on Comminution and Energy Consumption, Publ. NMAB-364, National Academic Press, Washington, D. C., 1981.
- 4) Herbst, J. A.; 7th European Symposium Comminution, June 12-14 (1990), Ljubljana, Preprints, Part 1, p. 37.
- 5) 神保・浅川・石川・加藤・立川; 粉砕, No. 14, p. 10 (1969)
- 6) 奥田 聡, 崔偶 植; 粉体工学会誌, 17 (7) 383-391 (1980)
- 7) Stehr, N.; Zerkleinerung und Materialtransport in einer Rührwerkskugelmühle, Dissertation Braunschweig, (1981)
- 8) Strasser; Semi-Finish Grinding for Cement, KHD Symposium '90, Vol. 1, p. 27.
- 9) 化学工学便覧 (改訂五版), p. 838.
- 10) セメント協会; セメント製造技術専門委員会報告 T-19 “仕上げ工程に関する実態調査” (1991年3月) p. 79.
- 11) 神保, 山崎 (量), 斎藤, 伊藤, 小坂; 粉体工学会誌, 15 (7) 395-402 (1978)

特許一言メモ No.128

——公開公報の CD-ROM 発行予定——

特許庁では、ペーパーレス計画の一環として公開公報を CD-ROM で発行することを予定しており、その仕様が発表された。

概 要

発行予定 平成5年1月
発行間隔 毎週2枚程度 (紙公報も同日に発行)
年間発行回数 約 100回 (公報件数約50万件)
収録内容 特実合わせて一枚の CD-ROM に

約 5,000件

記録方式 ミスクトモード

検索 主要な書誌項目 (15項目) からアクセス可能
主規格

論理フォーマット; JIS X 0606

テキストファイル; ISO 8879-SGML (文字データ)

イメージファイル; TIFF (図面等)

(特許情報 NEWS No. 76-平4.1.10より) (特許室)

粉 碎 限 界 に 関 す る 一 考 察

桑 原 好 孝*

Yoshitaka Kuwahara

1. ま え が き

粉体とは固体粒子の集合体であり、現在、様々な工業分野において多用されている材料形態の一つである。粉体が示す性質、例えば流動性、充填性、成形性、あるいは反応性などは、構成粒子の粒子径ならびにその分布、あるいは比表面積といった粉体の粒度特性によって大きな影響を受ける。近時、産業技術の発展に伴い、用いる粉体のファイン化に要望が強いが、これは粒度の微細化に伴う粉体特性の高機能性付与を意味するものであり、要求される粒度領域もサブミクロンからナノメートルのオーダーにまで拡張されてきている現状にある。

微細な粉体を製造する方法には、原子・分子の状態から化学的に合成するいわゆる built-up 法と、大きな塊から機械的に粉碎して製造する break-down 法とがあるが、操作性あるいは処理量に基づく経済性から、機械的方法すなわち粉碎操作による方法が一般によく用いられている。ただこの場合、粉碎操作によって果してどの程度の粒度領域の粉体を製造することが可能なのであるか、が問題である。そこで本稿では、従来からの実験結果に基づいて微粉碎領域の粉碎過程を考察し、あわせて粉碎限界の発現についても考察してみようと思う。

2. 粉碎過程の考察に関わる粒度測定 についての前提

粉碎過程を調べる場合には、粉碎時間（投入粉碎エネルギー）に対する砕成物の粒度分布あるいは比表面積の推移を把握することがまず基本である。一般に粉碎初期では、粉碎時間が経過するにつれて砕成物の粒度分布は細かい粒度領域に確実にシフトしていく。そして、粉碎

が進行して砕成物の粒度が非常に微細になると、粉碎時間の経過に伴う粒度分布の微細領域への推移は鈍り、やがて時間が経過するにつれて粒度分布は逆に粗粒子側へシフトする傾向が見受けられる。この様に、粒度分布の推移だけから粉碎過程を捉えたと、あたかも逆粉碎現象を呈していると解釈してしまうことになる。ただ、この粒度分布の結果において逆粉碎を呈している砕成物の比表面積を測定してみると、粉碎時間の経過に伴って比表面積は確実に増加しているケースが多々見受けられる。

粉碎とは“固体粒子に機械的エネルギーを投入することによって固体粒子径の減少と新しい表面の生成を図る単位操作である”と定義されている¹⁾。この定義に従えば、粉碎時間の経過に伴って粒度分布が逆に粗粉側にシフトしたとしても、その砕成物の比表面積が確実に増加傾向を示しておれば、粉碎は進行していると解釈すべきであろう。粉碎限界とは、砕成物の粒度分布ならびに比表面積の粉碎時間に対する推移が両者ともに平衡もしくは逆傾向を示した場合が、その発現の条件になるのではないか。いずれにしろ、粉碎過程を考察する場合、砕成物の粒度分布あるいは比表面積の測定は基本的に重要である。

現在、粉末の粒度分布の測定・評価は各種の測定原理による様々な測定機を用いて行われている。粒度分布の測定においては、測定原理が異なると測定対象となる代表径も異なることから、測定結果に差が生ずる。また、同一の測定原理であったとしても、例えば沈降法について考えても、各種の計測の手法（測定のメカニズム）があることから、この計測手法の相違によっても測定結果に差が生ずることは充分に予想される。一方、粉碎がサブミクロンといった微粉碎の領域にまで進行するとすれば、この粒度領域の砕成物は凝集作用も強く、一般には凝集二次粒子を形成している可能性が高い。この場合、

* 工業技術院 名古屋工業技術試験所
(〒462 名古屋市北区平手町1-1)
Tel. (052) 911-2111

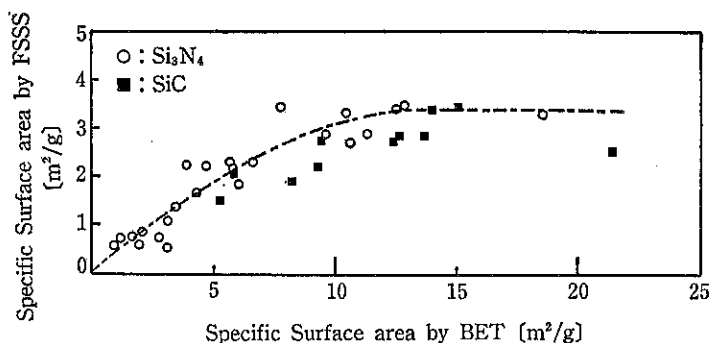


Fig. 1 気体透過法 (Fss法) による比表面積測定値とガス吸着法による比表面積測定値との関係

粒度分布の測定前の試料分散条件が測定結果に大きな影響を及ぼすことになる。ただ、粉碎過程を調べるための粒度分布の測定にあつては、粉碎機内での碎成物のその場における粒度の分布状態を求めることが必要であるので、粉碎機よりサンプリングした試料を、超音波などによって分散することなく、そのまま希釈させて粒度分布を測定することが必要となろう。もちろんこの場合、用いる粒度分布測定機は常に同一の機種によらねばならないし、得られるそれぞれの測定データは相対的な評価として扱うべきである。

一方、比表面積の測定においては、測定原理として気体透過法とガス吸着法の二種類が用いられている。この場合、一般的な傾向として、ガス吸着法による比表面積値からの粉末一次粒子径の推定値が、電子顕微鏡の画像によって判定できる一次粒子とほぼ同一のサイズと見なし得るなど、このガス吸着法によってかなり微細な粉末の比表面積まで精度良く測定することが可能のように思われる。それに比較して気体透過法による測定では、粉末粒度が微細になるにつれて測定精度に問題があるようである。Fig. 1²⁾に、各種の方法によって製造された窒化ケイ素と炭化ケイ素の粉末について、窒素ガス吸着法によって測定された比表面積と、気体透過法による測定法の一つである Fisher Sub-Sieve Sizer を用いた測定値との、両者の相関を調べた結果を示す。この図によれば、気体透過法によって得られる比表面積はガス吸着法によるそれに比べてかなり小さな値を示して、また、粉末が微細になるにつれて測定に限界が生じている傾向が伺える。この結果に従えば、仮に碎成物の比表面積を気体透過法で測定したとすると、粉碎が確実に進行して粒度が微細になったとしても測定される比表面積値は小さく、さらに粉碎時間を継続していくと測定限界に到達し、得られる測定結果はあたかも粉碎限界に到達したかの傾向を呈することになろう。このことより、微粉砕領域の粉碎過程を考察する場合、比表面積の測定に

はガス吸着法を用いるべきであろう。

3. 微粉砕領域の粉碎過程の一考察

ある種の固体粒子を粉碎したときの、粉碎の進行に伴う固体粒子径の変化の経緯を、模式的に Fig. 2 の様に整理してみる。この図の縦軸は碎成物粒度分布の代表粒子径、横軸は碎成物の比表面積を表す。ここでいま、ある大きさの碎料を粉碎した場合、粉碎初期においては碎成物粒度が減少し比表面積は増大する傾向を示す (図中の領域①; 仮に粒度減少領域と呼ぶ)。さて、一般に粉碎機内では、碎料が新しい表面を生成するに伴って碎料同士は互いに凝集しようとする傾向を示す。すなわち、粉碎と凝集作用の同時発生である。そして、この傾向は微細な碎成物になるにつれて顕著となる。従って、ある程度粉碎が進行すると、粒子の凝集作用により碎成物粒度は見かけの上で平衡な状態を呈する。ただ、比表面積は増加傾向を持続する (領域②; 粒度平衡領域)。さらに粉碎が進行すると、比表面積の増加傾向は継続するものの、凝集作用が極めて顕著になるために、碎成物の粒度は見かけ上粗大化の傾向を示す (領域③; 粒度粗大化領域)。そして、この粉碎操作をさらに続行すると、やがて比表面積の増加も認められなくなり、見かけ粒度の粗大化だけが進行し (領域④; 比表面積平衡領域)、物質によっては、碎成物の比表面積も減少する領域 (領域⑤; 逆粉碎領域) にまで到達する。

先にも述べたように、粉碎とは固体粒子に機械的エネルギーを投入することにより固体粒子径の減少と表面積の増加を図る単位操作である。この定義に従えば、碎成物の粒度が粗大化の傾向を示したとしても、Fig. 2 において、比表面積が増加傾向を継続している領域①から領域③の間では粉碎が進行していると見なし得る。そして、比表面積の増加傾向が停止した領域④に至った時点が、粉碎の限界と云うことになろう。

なお、蛇足ながら、凝集粒子の解砕については図中に

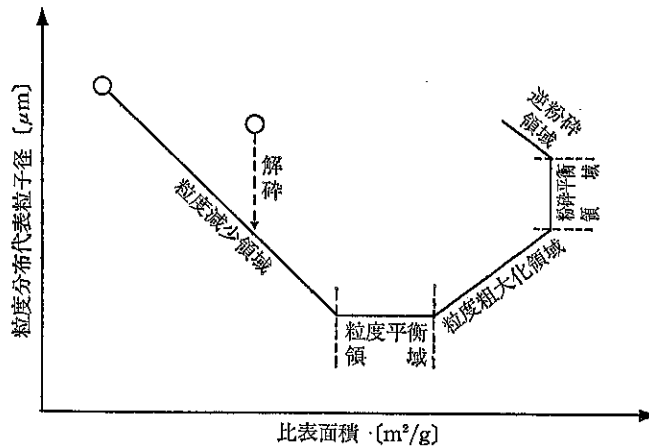


Fig. 2 微粉碎過程の模式図

点線で示した経路, すなわち, 比表面積は余り変化せず
に碎成物粒度分布の代表粒子径だけが微細化傾向を示
す, と考え得る。そして, 解砕がある程度進行した後,
さらに粉碎操作を継続すると, 以後では図中の実線で示
した微粉碎過程を辿ることになる。

4. 微粉碎過程の実験的検討

筆者らは, 以前より, 粉碎の進行に伴う碎成物の汚染
に関する一連の研究を進めてきた⁹⁾。これらの実験で
は, 高純度シリカ (SiO_2 成分: 99.85%) を主として振
動ミルによってボールの材質と径を変えて微粉碎し, 碎
成物の粒度分布と比表面積ならびに粉碎媒体及び粉碎容

器からの摩耗粉混入量の粉碎時間に対する変化を測定し
た。そこで本稿では, ここでの実験結果を用いて, 先の
項で述べた微粉碎過程について考察を進めることとす
る。

Fig. 3 には, 振動ミルの振幅と振動数を一定 (全振
幅: 10 mm, 1200 rpm) 且つ使用した媒体の径を 5 mm
一定として媒体の材質を変えたときの, 碎成物の粒度分
布代表粒子径と比表面積との関係が示されている。な
お, 図の縦軸にはその代表粒子径として粒度分布の50%
径を用いているが, ここでの粒度分布は光回折散乱法に
よって測定されたものであり, 粉碎機内における碎成物
の粒度分布の状態をなるべく正確に把握するために, 粉

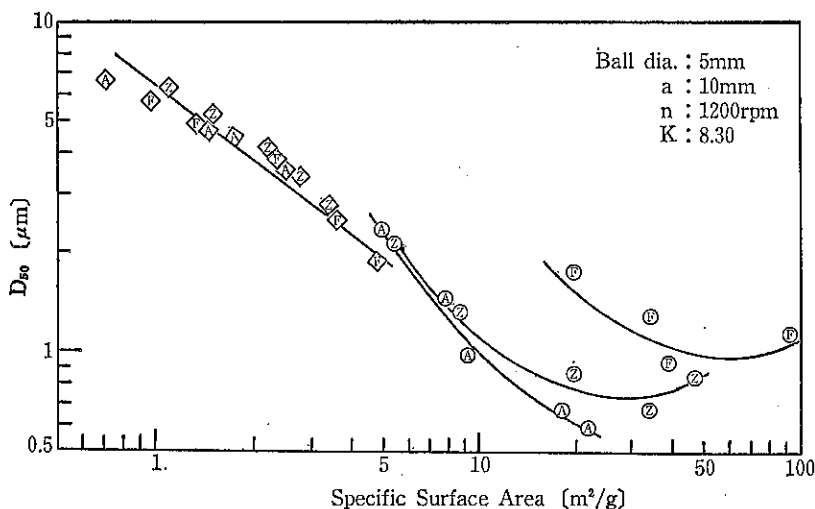


Fig. 3 シリカの振動ミル粉碎における粒度分布代表粒子径と BFT 比表面積の関係
(ボール材質の影響)

碎機内からサンプリングした碎成物試料を超音波等で分散することなく、直接希釈して測定したものである。また、比表面積は窒素ガス吸着多点法によって測定した。

Fig. 3 において、◇の記号でプロットしたのが乾式粉碎の結果であり、○の記号が湿式粉碎での結果を表わし、そして、各記号の中に記したA, Z, Fはアルミナボール、ジルコニアボールならびにスチールボールを粉碎媒体として用いたことを示している。なお、それぞれのプロットは5, 10, 20, 50, 100時間粉碎した実験結果に相当する。

Fig. 3 より明らかなことは、液中での粉碎の方が乾式粉碎に比べて粉碎速度が大きく、微細な粉末の製造には適している、ということである。振動ミル内では、互いに衝突するボール間に碎料粒子が流れ込んでボールの衝撃エネルギーを受け、粉碎の進行が促進されるのである。乾式粉碎による微粉碎では、碎料の流動性の低下によるボールの運動の拘束と、ボールに碎料がコーティングしてクッションング現象を起こすこと、以上の2つの理由から粉碎エネルギー効率が低下する。それに比較して液中での粉碎では、ミル内で碎料が分散懸濁し（コーティングが起きない）、衝突するボール間への懸濁液の流入がスムーズであるのと Rehinder 効果の相乗効果によって粉碎が有効に促進されると考えられる。Fig. 3 ではその結果としての傾向が示されたのであろう。また、乾式粉碎では、碎料によるボールの運動の拘束が生ずるため、ボールの材質（密度）の粉碎の進行に対する影響は認められずに Fig. 2 で表わした粒度減少領域内の粉碎過程を示している。一方、湿式粉碎による結果では、粉碎過程はボールの材質の影響を受け、密度が小

さいアルミナボールでは、碎成物の比表面積の増加は少ないものの50%径は細くなっており、この傾向はボール密度が大きくなるにつれて逆転する傾向を示している。すなわち、アルミナより密度が大きいジルコニアあるいはスチールボールの場合では比表面積の増加は著しいが、同じ比表面積値で比較すると50%径は逆に粗大となり、また、Fig. 2 でのモデルに従えば、粉碎過程は粒度減少領域から粒度平衡領域さらには粒度粗大化領域にまで至っていることが理解できる。

つぎに、粉碎媒体としてジルコニアボールを用いて、ボール径を変化させた場合の実験結果を Fig. 4 に示す。ここではボール径を3 mm, 5 mm, 10 mmと変えているが、乾式粉碎では、やはり碎料のボールの運動に対する拘束が強いのか、ボール径の影響を余り受けずに粒度減少領域内の粉碎過程を示している。一方、湿式粉碎における粉碎過程はボール径の影響を受け、ボール径が小さいほど50%径は細かく、ボール径が大きくなるにつれてその径は粗大となり、粉碎過程も粉碎平衡領域から粒度粗大化領域をも呈するようになっていく。なお、この場合は、比表面積の増加傾向に対してボール径が一定の関係で影響を及ぼしてはるわけではない。

Fig. 3 では、粒度平衡領域に到達したときの50%径はボールの密度が大きくなるにつれて粗くなり、また、Fig. 4 におけるその傾向はボール径が大きくなるにつれて粗くなっている。先の Fig. 2 のところで述べたように、粒度平衡領域は粉碎の進行に伴う碎料の微細化と、それに伴う粒子凝集作用の増大の同時発生によって見かけ上生ずる領域である。いまボールの密度が大きいこと、あるいはボール径が大きいと云うことは、他の粉

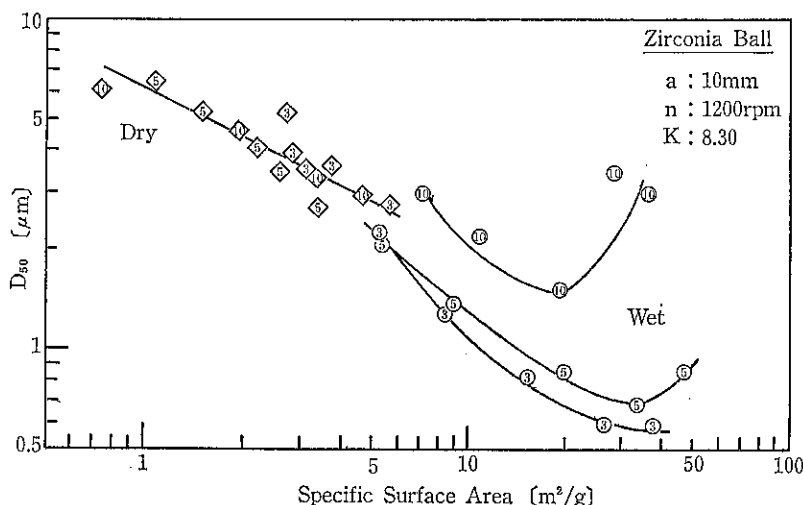


Fig. 4 シリカの振動ミル粉碎における粒度分布代表粒子径と BET 比表面積の関係（ボール径の影響）

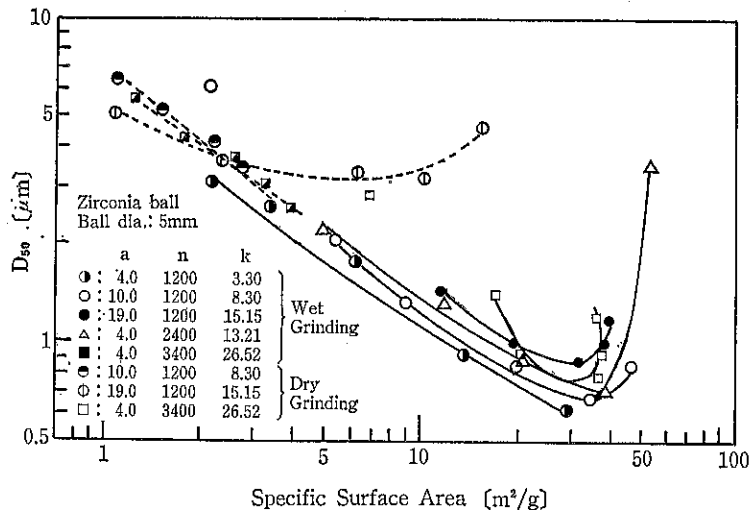


Fig. 5 シリカの振動ミル粉碎における粒度分布代表粒子径と BET 比表面積の関係（振動条件の影響）

砕条件が同一ならば、ボール同士の衝突における衝突点での衝撃力が大きいことを意味している。したがって、Fig. 3 および Fig. 4 に示された傾向は、ボール同士の衝突点での衝撃力の強さが粒子凝集作用に寄与した結果と考察し得る。

Fig. 5 には 5 mm 径のジルコニアボールを用いて振動ミルの振幅と振動数を変化させて（振動強度を変えて）乾式粉碎及び湿式粉碎したときの実験結果を示す。ここにおいて、特に湿式粉碎での結果では、粒度平衡領域に到達した 50% 径は振動強度が大きくなるにつれて粗粒となっている。振動強度が大きいと云うことはボール同士の衝突点での衝撃力が大きいことを表しており、上に述べたように、これが粒子凝集作用を促進させたことによって 50% 径の粗粒化を引き起こしたと推定できる。なお、振動強度の大きい△、●あるいは□の記号で示された粉碎過程では、Fig. 2 のモデルに示す粉碎平衡領域にまで到達し、さらには逆粉碎領域にまで至る状況を呈している。この領域に至る過程が何に起因しているのか、それを考察するひとつの手掛りとして砕成物中へのボール摩耗粉の混入について調べた。その結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 の縦軸は ICP 発光分析による砕成物中 Zr 元素濃度から換算して求められたジルコニアボールからの摩耗粉混入量（重量％）であり、横軸は砕成物（摩耗粉が混入した状態での）の比表面積である。この図から、粉碎が進行するにつれてボール摩耗粉の混入が顕著になり、粉碎による微細化によって粉末の汚染が増大するこ

とが理解できる。そしてまた、先の Fig. 5 において粉碎平衡領域にまで到達している△、●あるいは□の記号で示された実験条件下では特に摩耗粉の混入が顕著であることが分かる。このことは、このボール摩耗粉の混入がその粉碎過程に影響を及ぼしているとも推察できよう。混入するボール摩耗粉は砕料（この場合高純度シリカ）に比べて高硬度である。この硬い摩耗粉が砕料中に

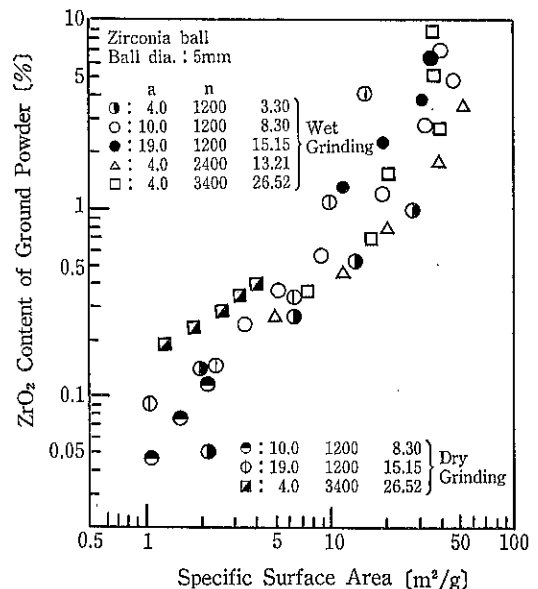


Fig. 6 粉碎の進行にともなうボール摩耗粉混入量の変化

混入することで、粉碎機内に於けるボールの運動ならびに衝突するボール間に砕料が噛み込まれる状況（すなわち粉碎場の状況）が変化し、これが微粉碎過程に大きな影響を与えるのではなかろうか。

5. 粉碎限界への到達要因の考察 (まとめにかえて)

以上、微粉碎領域の粉碎過程についてモデルを考え、実験結果と対比させて考察した。まず、粉碎操作によってサブミクロン粒度領域の粉末が製造できるのであるかといった点については、Fig. 3～5 に示された実験結果において概略 $24 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積値が $0.1 \mu\text{m}$ の粒子径に相当することより、(乾式粉碎では無理ではあるが) 湿式粉碎によれば可能であることが理解できる。つぎに、それでは粉碎限界は存在するかといった点であるが、実験結果に従えば、傾向として粉碎限界は存在するようである。

先の項の実験結果の検討によれば、微粉碎過程は粉碎の進行に伴うボール摩耗粉の混入が引き起こす粉碎場の状況変化に影響されるのではなかろうか、ということであった。一般に、粉碎エネルギーが大きくなる条件を選択して操作すれば、単位粉碎時間当りの比表面積増加量(粉碎速度)は大きくなる。だが、粉碎エネルギーが大きいとボール衝突点で発生する衝撃力は大きくなり、例えば液中での粉碎操作であったとしても砕料の凝集作用が促進されることから、粒度平衡領域での到達平衡粒度は粗くなる傾向を示す。一方、ボール摩耗粉混入量は粉碎エネルギーに比例して増加する(これは筆者らの最近の実験によって確かめられている)。このボール摩耗粉が砕料中に混入すると、

① 硬い摩耗粉が存在することによって砕料に対する粉

砕エネルギーの遮蔽効果が生じたり、

- ② 硬い摩耗粉が粉碎媒体ならびに粉碎容器の表面をアタックしてさらに摩耗粉の生成を引き起こしたり、
- ③ 摩耗粉自身が粉碎エネルギーを受けて粉碎される、という状況が生ずることになる。また、
- ④ 摩耗粉が混入するということは、その分だけスラリー濃度が増加するわけであり、これは
- ⑤ 砕料の微細化に伴うスラリーの高粘性化の発現と相まって、ミル内でのボールの運動を拘束することになる。

以上の粉碎の進行に伴う状況の変化は、総て粉碎エネルギー効率の低下の原因につながり、その結果として Fig. 5 に示された粉碎平衡領域にまでの到達、すなわち粉碎限界の発現を招いたものと考察される。

いずれにせよ以上の結果より、粉碎限界は砕料の材質と粉碎条件に従属するかたちで存在する、と云うことができよう。そして、この結論から演繹すれば、粉碎速度が大きい粉碎操作で耐摩耗性に優れた材質の粉碎媒体と容器を使用し、当初から希釈なスラリー濃度で湿式粉碎することにより、粉碎限界はサブミクロン領域以下、ナノメートルの領域にまで到達させ得ることが可能と推察できることにもなる。

引用文献

- 1) 化学工学協会編：化学工学便覧，p. 1264，丸善（1978）
- 2) 桑原，鈴木，渡村：名工試報告，34，249（1985）
- 3) Kuwahara et al.: Adv. Powder Techn.; 1, 51（1990）; Proc. Trilateral Symp. Particuology, P. 184（1988）Beijin; Proc. 2nd World Congr. Partible Techn., Part 2, P. 280（1990）

湿式粉碎操作に伴う諸現象

横山 豊和*

Toyokazu Yokoyama

1. はじめに

湿式粉碎あるいは液中、水中粉碎は乾式粉碎に比較すると、固液分離や乾燥等の付加的な行程によりプロセスが複雑になる傾向はあるが、一般に微粉碎域での粉碎速度が大きく粉碎効率も高く、乾式粉碎より細かい粉碎が可能であり、サブミクロン粉碎も比較的容易である。また、湿式粉碎では発塵がなく、粉碎時の騒音も比較的小さく、特に爆発性のある碎料は特定の媒液中で粉碎される。その反面、碎料によっては溶解性、反応性のために湿式粉碎が適していない場合もある。また、近年注目を集めているファインセラミックス原料等の高硬度材料の微粉碎においては、特に液中での粉碎では粉碎媒体の摩耗が顕著となり、その不純物混入による碎製品純度の低下が問題となっている。さらに湿式粉碎においても碎料、摩耗粉、媒液ないしは雰囲気ガスが相互に反応して粉碎中に化学成分の変化を引き起こす場合がある。

粉碎操作には、碎料の粒度や破壊特性等の物性および要求されている製品粒度等により様々な形式の粉碎機が使用されている。微粉碎機としては媒体ミル、ジェットミル、剪断摩砕式ミル、高速回転衝撃剪断式ミル、ロール転動式ミル等様々な形式の粉碎機があるが、湿式での微粉碎操作には媒体ミルが広く用いられている。そこで、ここでは媒体ミルを用いた液中粉碎における粉碎特性を中心に、それに付随した媒体摩耗や化学反応について相互の関連を考慮しながら検討し、最近の研究結果の一部について紹介する。

2. 液中粉碎特性

2.1 媒体ミルの種類

媒体ミルの特長は、粉碎機内部の粉碎媒体にエネルギー

を与えて各要素間の相対運動を起こさせ、その大きな表面積を利用して碎料粒子を分散、破砕し、粉体層によるクッション作用を抑えて有効な微粉碎を行うことができる点にある。液中粉碎でよく用いられる媒体を用いた粉碎機は、Table 1 に示すように容器を回転または振動して内部の粉碎媒体に運動エネルギーを与える容器駆動式粉碎機と、容器内部に攪拌機構を装備し強制的に粉碎媒体を混合攪拌する媒体攪拌式粉碎機とに便宜的に分けられる。前者には容器が自転する通常の転動ボールミル、円または特殊な振動運動をする振動ミル、自転しながら公転する遊星ミル等がある。後者の媒体攪拌ミルは容器の形状により塔型、攪拌槽型、流通管型、アニューラ型等様々な形式のものが、最近、攪拌機構やボールの循環方法、スラリーからの分離方法等に工夫を凝らした新しい形式の粉碎機が多く開発され、超微粉碎機としても注目されている²⁾。

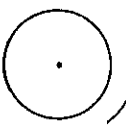
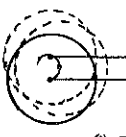
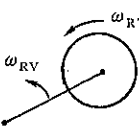
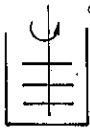
2.2 力学的粉碎条件

このように媒体ミルのみにしても多くの形式があり、粉碎条件も様々であるが、媒体ミルを用いて微粉体を効率的に得るためには、それぞれの機種においてFig. 1 に示すように機械的あるいは力学的な面からの検討と、化学的ないしは物理化学的な面からの検討が必要である³⁾。前者には粉碎機の機械的構造や力学的粉碎条件（回転速度、振動強度等）、媒体条件（形状、サイズ、密度、充填率等）などの因子があり、碎料の供給や粉碎媒体の循環・分離方法、内蔵の分級機構なども粉碎特性に大きな影響を与える。一方、後者においては媒液の種類や粒子分散・スラリー粘度調整等のための添加剤の使用などが問題となる。

まず始めに、機械的ないしは力学的な観点からみると、粉碎機構の決定因子は大きく粉碎機に関与するものと碎料に関与するものとに分けられる。前者については媒体接触点に作用する力の強度と頻度を、後者については碎料粒子の破壊特性を把握することが必要である。媒

* ホソカワミクロン株式会社
(〒573 枚方市招提田近1丁目9番地)
Tel. (0720) 55-2220

Table 1 媒体ミルの種類

分類	機種名	媒体駆動 攪拌機構	媒体に作用する 加速度 (g_0 :重力加速度)
容器 駆動式	転動ミル (回転円筒式ミル)		$1g_0$
	振動ミル		$\sim 30g_0$
	遊星ミル		$\sim 150g_0$
媒体 攪拌式	媒体攪拌ミル		$\sim \text{数}100g_0$

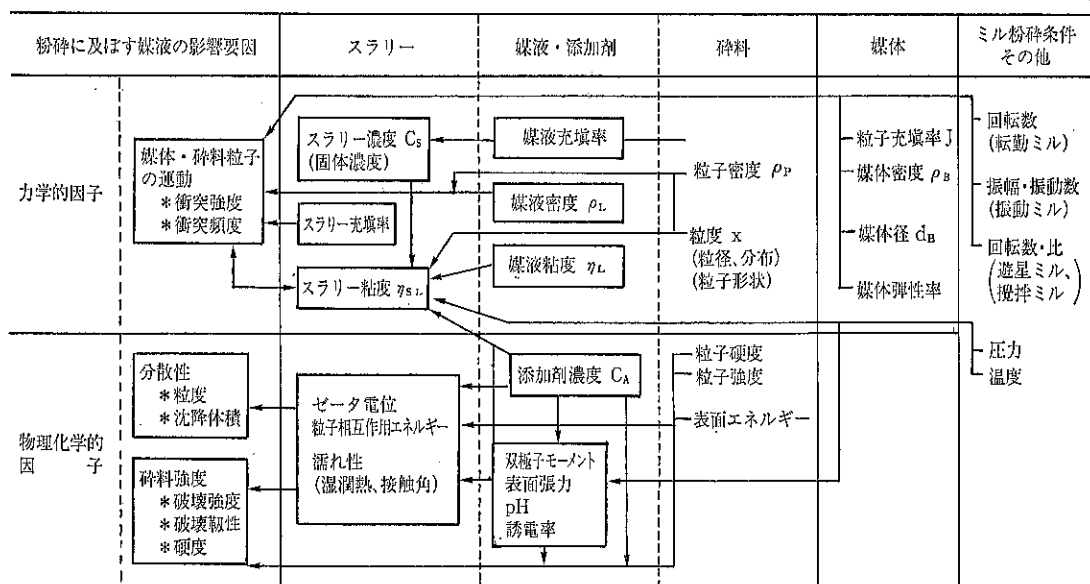


Fig. 1 媒体ミルによる液中粉砕に影響を及ぼす諸因子

体接触点には作用する力は法線方向と接線方向とに分けられ、時間的に変化し、たとえば前者には変化速度の大きな衝撃力やゆっくりと変化する圧縮力などが存在することになる。また、いわゆる摩擦などでは圧縮力と剪断力とが同時に作用することになる。一方、これらの力の大きさや変化速度に応じて砕料がどのようにして破碎されるかはその固体物性に依存する。そこで、媒体ミルの粉碎機構を明らかにするためには、まず粉碎機内の力の場（重力、遠心力等）や周囲の力学的条件（スラリー粘度等）、粉碎媒体の条件（径、密度、弾性率等）を把握して、粉碎媒体の運動や衝突特性を知る必要がある。

2.2.1 粉碎機内の加速度

上述の容器駆動式媒体ミルと媒体攪拌ミルでの作用力の目安としてそれぞれの粉碎機内での最大加速度を比較すると以下ようになる。

容器駆動式媒体ミルの中で代表的な転動ボールミルは、通常の条件ではボールに作用する重力が支配的であるので、重力加速度 $1g_0$ が力の指標になる。また、振動ミルでは振幅、振動数をそれぞれ r_v (m), f (Hz) とすると作用力は振動加速度

$$a_{vM} = r_v \cdot \omega_v^2 = r_v \cdot (2\pi f)^2 \quad (1)$$

に比例するが、これは通常の振動条件では $10g_0$ 前後から高振幅・高振動数の特殊なもの（例えば片振幅、振動数それぞれ最大 9.5 mm, 58 Hz, ただし両因子の同時最大値設定は不可）で $30g_0$ 程度⁴⁾である。一方、遊星ミルの場合、その最大遠心加速度 a_{PM} は次式で求められ⁵⁾、筆者らの研究室の遊星ミルでは $150g_0$ 近くまでの加速度が得られる。

$$a_{PM} = \frac{\omega_{Rv}^2}{2} [G + D(1+R)^2] \quad (2)$$

ここで ω_{Rv} は公転角速度 (rad/s), G はポット公転直

径 (m), D はポット内径 (m), R は公自転ギア比 (-) である。媒体攪拌ミルでは攪拌機構の形式がバー型、ディスク型など様々な形や構造を有しており、その攪拌バー等の半径を r_A (m), 回転数を N_S (rpm) とすると次式で求められる遠心加速度 a_{SM} (m/s²) は、通常数 $10g_0$ から数 $100g_0$ まで幅広く設定することができる。

$$a_{SM} = r_A \cdot \omega_S^2 = r_A \cdot (2\pi N_S/60)^2 \quad (3)$$

2.2.2 媒体の運動と作用力

これらの粉碎機の加速度条件下で実際のボール等の粉碎媒体間に作用する力の強度分布や頻度を定量的に把握するために、最近これらを直接実測する試みもなされてきているが、ボール径や個数の制限あるいはセンサーの小型化や耐久性等の問題によりまだ困難な点が多く残されている。一方、近年計算機性能の進歩に伴い、多数個の要素の運動を、個々の要素間の衝突を考慮に入れた離散的な取扱によりシミュレートし、これよりボールの衝突強度や頻度を計算することも可能になってきた。これはボールの衝突挙動に対してたとえば Fig. 2 のような力学的モデルを想定し、下記の運動方程式を各ボールについて逐次解いていくものである。

$$\text{並進運動} \quad m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + \eta_n \frac{du_n}{dt} + k_n u_n = 0 \quad (4a)$$

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} + \eta_s \frac{du_s}{dt} + k_s u_s = 0 \quad (4b)$$

$$\text{回転運動} \quad I \frac{d^2 \phi}{dt^2} + \eta_s r_B \frac{d\phi}{dt} + k_s r_B^2 \phi = 0 \quad (5)$$

ここで u , ϕ はそれぞれボールの変位量、回転量を、添字 n , s は法線、接線方向を示す。また、 m , r_B , I はそれぞれボールの質量、半径、慣性モーメントを示す。この方法により、筆者らは2次元ポットを用いた振動ミルにおけるボールの分布状態、運動速度、ボール群

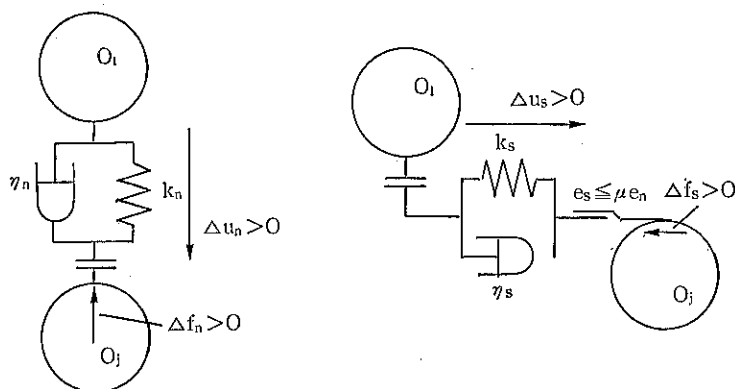


Fig. 2 粉碎媒体衝突時の力学的モデル

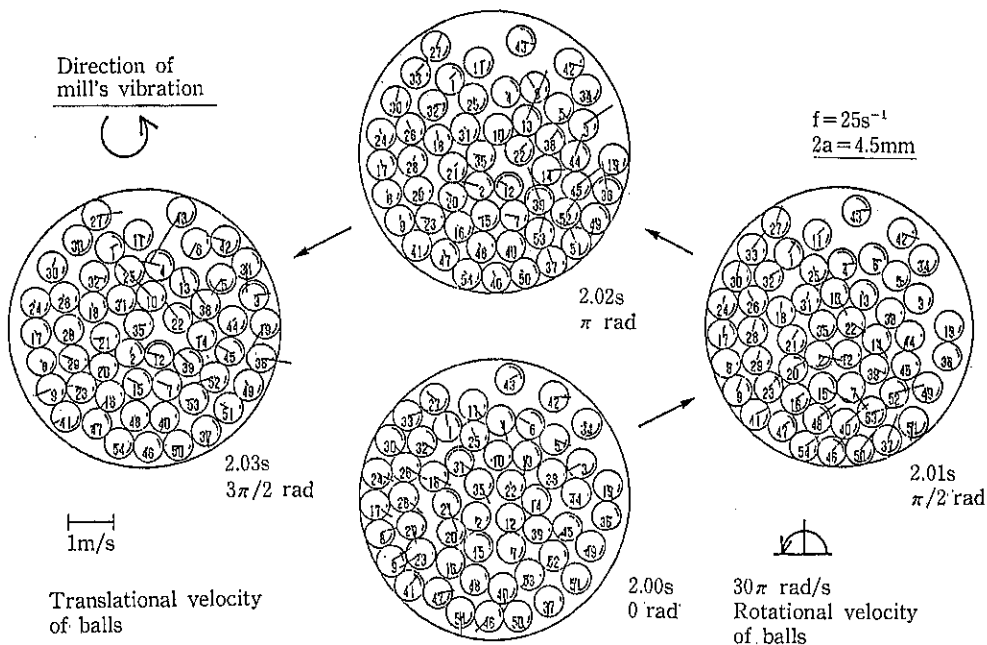


Fig. 3 2次元振動ミルポット内の粉碎媒体のシミュレーション結果の一例

の循環速度について、数値計算結果 (Fig. 3) と VTR 観測データの画像解析結果との間により一致を得ている⁶⁾。さらにいくつかの場合において数値計算により得られたボール衝突特性と実験結果としての粉碎特性との対応も確認されてきている。たとえば Fig. 4 はボールの衝突頻度と平均衝突強度との計算結果を示しているが、一定の振動強度においては振動数よりも振幅を増加した方が両者とも増加する傾向にあり、同様の条件で粉碎速度が向上するという実験結果をよく説明できる。また、この数値計算法により、実測が極めて困難なボールの衝突強度分布が容易に求められ、砕料粒子の破碎強度

を超えるボールの衝突頻度 (有効破碎衝突頻度) とガラスビーズの粉碎速度定数との間により対応関係が得られている⁷⁾。

実際の粉碎過程では砕料や媒液がボールの運動や衝突特性に及ぼす影響が無視できず、かつそれが時間的に変化するという複雑さがあるために、これらを正確にフォローすることは極めて困難であるが、将来的には粉碎速度の推算ならびに最適粉碎条件の決定方法の確立を目指して、これをさらに進めた粉碎過程に対する微視的観点からのアプローチの展開の可能性が多く残されている。

2.3 スラリー粘度の影響

液中粉碎においては、媒液やスラリーの粘度が粉碎媒体の運動に大きな影響を与えることが、転動ボールミルや振動ミルなどについて報告されている。転動ミルでは、スラリー粘度が 100 cP 程度以上になると粉碎速度への影響が認められており、さらにボールまわりのスラリーの流体力学的なモデル計算より限界粘度推算式が提案され、実測値との対応が検討されている。一方、振動ミルについては媒液粘度の影響が大きく、Fig. 5 にあるように 10 cP 以下でも粉碎速度が低下するといわれ⁸⁾、筆者らの上述の数値計算結果からも粘度の上昇に伴うボール衝突強度と頻度の低下の傾向がみられている。作用力の大きな遊星ミルや媒体攪拌ミルでは粘度の粉碎速度に及ぼす影響は相対的に小さく抑えられるが、消費エネルギーはその分増大することになる。そして、媒体攪拌

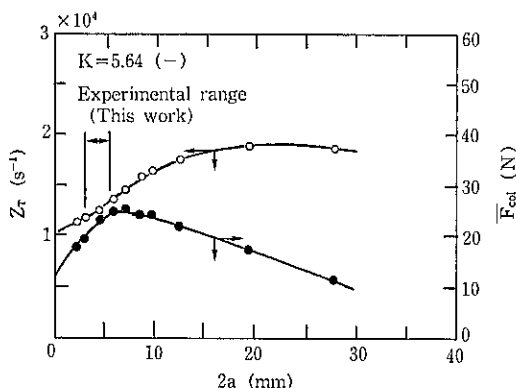


Fig. 4 衝突強度一定時に振幅がボールの衝突頻度 Z_T ならびに平均衝突強度 $\bar{F}_{col}$ に及ぼす影響

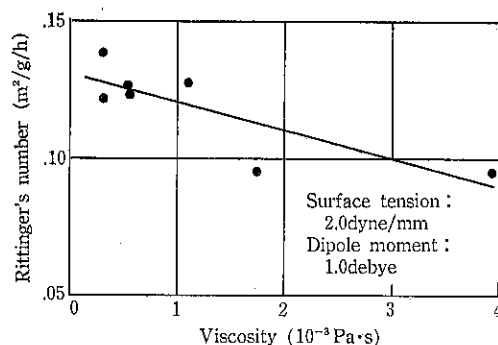


Fig. 5 媒液粘度が振動ボールミルのリッチンガー数に及ぼす影響

ミルについての Stehr の研究⁹⁾によると、結果的には砕成物の粒度は消費エネルギーのみで決まり、スラリーの粘度に影響を与える固体濃度等に依存しないと報告されている。

スラリー粘度は、媒体の運動に影響を与えるという意味では力学的なファクターであるが、剪断速度や温度等の物理的な条件だけでなく、pH 調節や減粘剤の添加等の物理化学的な処理によっても大きく変化することになる。また、液体と固体の界面化学特性にも依存しその現象は非常に複雑であるが、これらを定量的に把握し、粉碎過程への影響を明らかにすることも今後の課題の1つである。

2.4 媒体径の影響

媒体ミルにおいて粉碎媒体の大きさは重要な意味をもつが、最近媒体ミルを用いた微粉碎において媒体径の重要性が改めて見直され、数 mm 程度の小さなボールを使用すると通常の転動ボールミルでもサブミクロン粉碎が可能であることが指摘されている¹⁰⁾。ただしいずれの場合でも媒体が小さい方がよいというわけではなく、粉碎機の形式や砕料の強度と粒度によると考えられる。たとえば、砕料として平均径 1.9 μm の BaTiO_3 を粉碎した場合、重力加速度 1 g_0 の転動ミルでは媒体径は 2 mm で、また振動加速度 8 g_0 程度の振動ミルでは Fig. 6 に示すようにもう少し小さな 1 mm 程度で粉碎速度が最大になるという報告がある¹¹⁾。一方、遊星ミルによる珪砂（平均径 121 μm ）の粉碎¹²⁾ならびに媒体攪拌ミルによる圧電セラミックス原料粉体（平均径 2.2 μm ）の粉碎¹³⁾では現在のところ実用化されている 0.3 ないし 0.5 mm までの範囲で、小さい媒体ほど粉碎速度が大きくなっている。

これらの媒体ミルの粉碎速度は、砕料粒子の破壊強度と個々の媒体の接触点に作用する力との関係ならびに砕

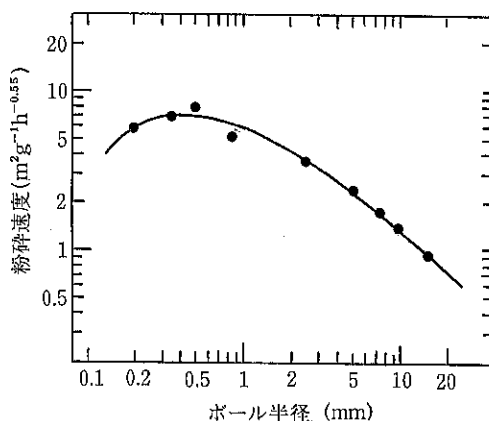


Fig. 6 BaTiO_3 粉末の粉碎速度とアルミナボールの径との関係（振動ミル）

料粒子が粉碎ゾーンに入る確率などによって決定される。固体粒子の破壊強度は粒径が小さくなるにつれて減少するので、砕料粒径がある程度細かければ、これらの個々の粒子の破壊自体に大きな力は要求されない。そのため作用力よりもむしろ作用点の数を多くするために、媒体の個数を増やす方が効果的になる。媒体の個数は径の 3 乗に反比例して増大するので、微粉碎では媒体径を小さくすることが粉碎速度の向上につながる。ただし、砕料径や強度が大きい場合、あるいは粉碎機内のボールの加速力が十分でない場合は媒体径が小さくなると作用力が分散し、有効な粉碎ができない。さらにスラリー粘度等がボールの運動に及ぼす影響は媒体径により大きく異なる。これらの関係を定量的に把握するためには、媒体径がある程度大きい場合は上述の離散的な取扱によるボールの運動や作用力の評価がある程度可能になってきているが、ボール径が小さい場合はボール群を連続体と見なした流体力学的な取扱が必要になってくる。

2.5 粉碎平衡径

乾式粉碎では従来から明瞭な粉碎限界が認められており、粉碎限界を考慮した粉碎速度式もいくつか提案されている。この粉碎限界が生じる原因としては粉碎力の伝達機構上の要因と砕料粒子に固有な特性による要因があり、前者には砕料粒子の粉碎ゾーンよりの逃げ効果や粒子層内の力の分散による伝達効率の低下があり、後者には結晶構造など固体そのものの構造によるものや粒子の再結合現象によるものがある¹⁴⁾。

一方、液中での粉碎は乾式粉碎に比較して一般により細かい粉碎が可能であるが、その粉碎限界についてはまだ十分に検討が行われていない面が多く残されている。その原因としてはサブミクロン以下の微粒子の粒度測定

が容易でなかったことや、一実験に長時間を要することなどが挙げられる。そこで、筆者らは粉碎速度が通常の転動ミルに比較して2桁程度大きな遊星ミルを使用し、まず第一段階としてその粉碎限界に及ぼす力学的な粉碎条件の影響について検討した¹²⁾。砕料としては水中粉碎において比較的凝集傾向の顕著な珪砂と凝集を起こしにくいアルミナ粉とを用いた。

まずボール径が砕成物の平均径に及ぼす影響をみたのが Fig. 7 である。これより粉碎媒体径が小さいほど、粉碎速度が大きくかつ細かい粉碎が行われていることが分かる。この傾向はスチールボールのみでなく、ジルコニアおよびアルミナボールでも同様にみられる。このようにして、凝集速度と粉碎速度のバランスによって決まる、見かけ上粉碎速度がゼロになる粒径を粉碎平衡径と呼ぶことにすると、遊星ミルを用いた微粉碎においては乾式においても水中粉碎においても粉碎平衡径 x_{eq} [μm] とボール径 d_B [mm] との間に次の相関式が得ら

れている (Fig. 9)。

$$x_{eq} = k_{xB} \cdot d_B^n \quad (6)$$

ここで指数 n は珪砂の乾式粉碎では 0.36¹³⁾、水中粉碎では珪砂、アルミナ共に約 0.5 となっている¹⁶⁾。また、 k_{xB} は砕料や粉碎環境による定数である。

次に遊星ミルの回転数を変化させたところ、遠心加速度が大きいほど初期粉碎速度は大きいものの、早く粉碎平衡状態に達し平衡径も低回転速度のように小さくならない結果が得られた。実際には砕料粒子は粉碎媒体間ないしは粉碎媒体と容器内壁間で粉碎されるが、各接触点に作用する力はその接触点数に逆比例的に変化するので、全ボール群に働く力をボールの個数で割った、ボール1個当たりの力は接触点での作用力の目安になると考えられる。そこで最大遠心加速度下で1個のボールに働く力 F_B [N] と粉碎平衡径 x_{eq} [μm] との関係をみると珪砂の水中粉碎については Fig. 9 のような相関関

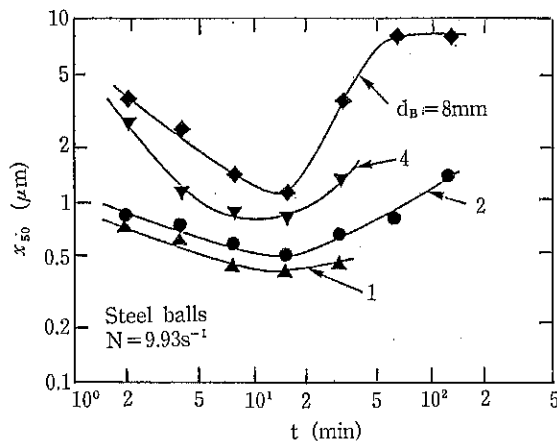


Fig. 7 異なるボール径での水中粉碎における砕成物平均粒径の時間的変化

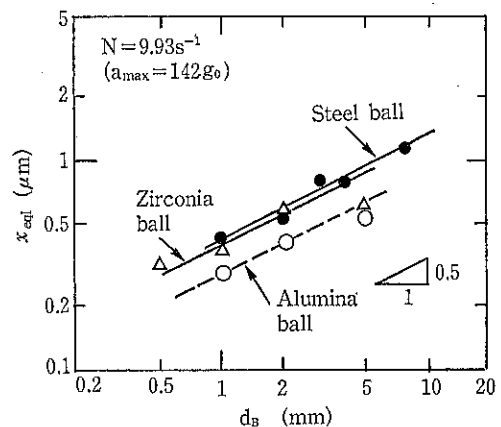


Fig. 8 珪砂の水中粉碎における粉碎平衡径のボール径依存性

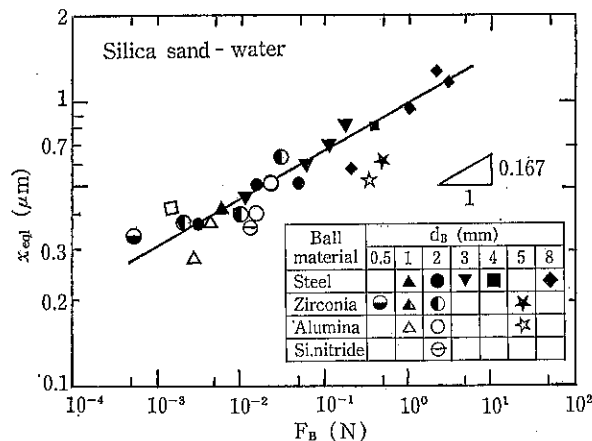


Fig. 9 珪砂の水中粉碎における単一ボールに作用する最大力と粉碎平衡径との関係

係がみられ次式が得られた。

$$x_{eqi} = k_{xF} \cdot F_B^m \quad (7)$$

ここで指数 m は 0.17, 比例定数 k_{xF} は 0.97 である。同様の関係はアルミナ粉の水中粉碎においても認められており、その場合指数 $m=0.19$, 係数 $k_{xF}=0.80$ の結果を得ている。

このようにして高硬度酸化物の水中粉碎において粉碎平衡径が粉碎媒体間の力と関係することが明らかになってきた。これより超微粉碎を実現するためには小さな粉碎媒体を用いて過剰な力を与えることなく、凝集を防ぎながら粉碎することが必要であることが分かる。その際、小さな粉碎媒体でも碎料の粉碎には十分な破壊力が得られるように強い遠心加速度あるいは剪断力を得る構造が必要となってくる。

上述の結果は、碎成物粒度を主にレーザー散乱回折法での粒度分布測定により評価したものであり、粒子の輪郭形状の大きさに基づくものである。微粉体の細かさの評価にはこのような粒子の粒径測定による大きさの評価とガス吸着法等による比表面積の評価があり、目的に応じてどちらを基準とするかを考慮すべきである。BET法での比表面積測定による碎成物の粒度評価では、粒度測定が粉碎平衡に達した後も比表面積が増加し続けており、ある値に漸近するもののその逆転傾向は水中粉碎ではまだ明らかになっていない。これについてはさらに水銀圧入法での細孔径分布測定等を合わせた粒子構造変化の総合的な評価に基づき、機械的粉碎法による到達可能な粉碎限界の検討が必要となっている。さらに機械的な因子に加えて化学的、物理化学的な効果を加えた新しい超微粉碎方法の検討がこれからの課題の一つである。

2.6 媒液の効用

種々の媒液を用いた液中粉碎において、粉碎速度が媒液の物性によって影響されることはよく知られており、特に微粉碎域においてその影響が大きい¹⁷⁾。液中での粉碎速度が大きいのは①碎料強度低下作用と②粒子分散促進作用の相乗効果によるといわれている。①の液中での碎料固体粒子の強度の低下は固体と液体とが接することによる表面エネルギーの低下に起因するもので、いわゆる Reh binder 効果といわれる一種のくさび効果によるとされている。数種の材料について様々な液中での強度の低下が実測されており、双極子モーメントや表面張力、分子容など媒液の物性との相関が報告されている。しかしながら媒液物性による碎料強度低下はせいぜい10～20%程度であり、実際の微粉碎過程では①よりも②の粒子分散効果の方が大きな影響を与えられと考えられる。

固体粒子の液中分散性は粒度分布や沈降容積などによって評価され、この固液系のゼータ電位や濡れ性などと強い関係があり、これらは両者の種々の物理化学的因子によって複雑に変化する。粒子の分散性を定量的に取り扱う一つの方法として DLVO 理論による粒子間相互作用エネルギーに基づくものがある。これによると液中での粒子間相互作用は静電気的な反発力とロンドンファンデアワールス引力によって決まり、単位面積当たりの正味のポテンシャルエネルギー V_{TOT} は2つの平板間の距離 d の関数として次式で近似できる。

$$V_{TOT} = \frac{64nkT}{\kappa} \left[\tanh\left(\frac{ze\psi_D}{4kT}\right) \right]^2 \exp(-\kappa d) - \frac{A_{1(2)}}{12\pi} d^{-2} \quad (8)$$

ここで右辺の第一項は単位面積当たりの反発エネルギー V_R に相当し、第二項は Hamaker-DeBoer 理論による単位面積当たりの引力ポテンシャル V_A に相当する。 n は単位体積当たりのイオン数、 ψ_D は電気二重層のヘルムホルツ面での電位を表し、一般にゼータ電位で近似できる。 k はボルツマン定数、 T は温度、 $A_{1(2)}$ は相互作用エネルギーの大きさを決定する Hamaker 定数、 z_i はイオンの原子価である。 κ はディバイ・ヒュッケルパラメータで次式で与えられる。

$$\kappa = \left(\frac{e^2 N_A}{1000 \epsilon_0 k T} \sum_i M_i \cdot z_i^2 \right)^{1/2} \quad (9)$$

ここで e : 電気素量, N_A : アボガドロ数, M_i : イオン i の濃度である。

このような考え方にに基づき、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粉碎における粒子間相互作用エネルギーと粒子分散性との対応が確認されている¹⁸⁾。すなわちこの系において 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、粒子間引力が支配的となって凝集することになるが、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る粒子間相互作用エネルギーの検討により、液中粉碎における固体粒子の分散性や粉碎速度をある程度定量的に評価することができる可能性がある。

3. 媒体摩耗

湿式での微粉碎においてしばしば問題となるのは媒体摩耗およびそれによる不純物の混入である。一般に微粉碎するほど媒体摩耗量も増加し、粉碎機構によって多少事情が異なるが、媒体摩耗量と碎成物粒度との比例関係が認められている。粉碎時における不純物の混入を抑え

るためには粉碎媒体として①耐摩耗材料、②砕料と同質の材料、③粉碎後砕料より分離可能な材料を用いることなどが考えられる。

①の耐摩耗材料としてはジルコニア、窒化珪素、アルミナ、炭化珪素などの硬度や靱性の高いものが使用されるが、造粒、成形、焼結方法によって耐摩耗性に差があるので注意が必要である。②の場合、粉碎媒体の材料が同じであってもその結晶形が異なっていたり、バインダー等の添加剤が含まれていることも考慮し、支障のない系を選ぶ必要がある。③の分離可能な系としては耐酸性砕料と酸洗分離できる金属媒体のような組合せが考えられる。

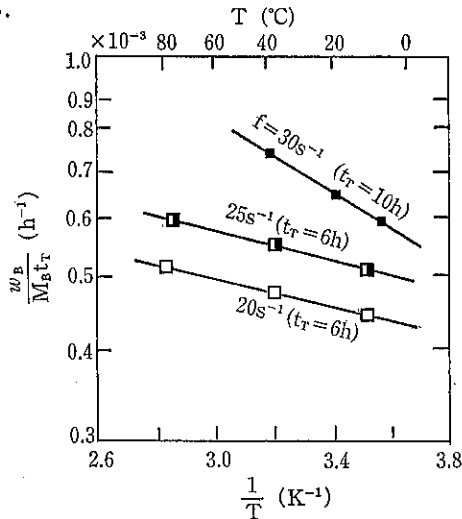


Fig. 10 平均摩耗速度と粉碎温度とのアレニウスプロット (w_B : 媒体摩耗量, M_B : 媒体充填量, t_T : 粉碎時間)

3.1 振動ミルにおける摩耗特性

媒体摩耗の基礎的知見を得るために、鋼球を用いた振動ミルによる高硬度材料の水中粉碎における粉碎条件と媒体摩耗特性との関係を調べた。予備実験において Fig. 10 のように粉碎温度が媒体摩耗ならびに粉碎速度に影響を及ぼすことが明らかになったので、粉碎温度を一定に調節して実験を行った。その際、レーザー散乱回折法による粒度測定から得られた平均径で評価した砕成物粒度と媒体摩耗量との間には Fig. 11 のようによい対応関係がみられた。また両者の時間的変化は Fig. 12 に示すように振幅や振動数については比例的な時間のず

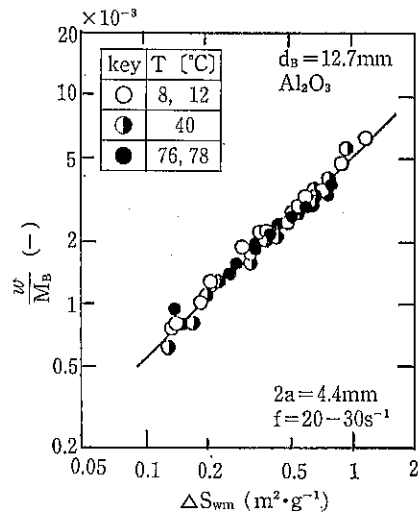
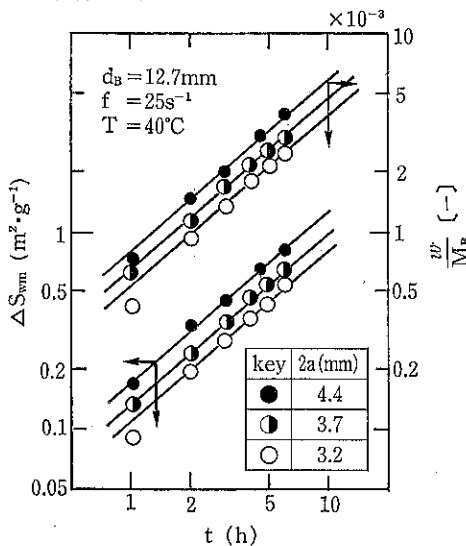
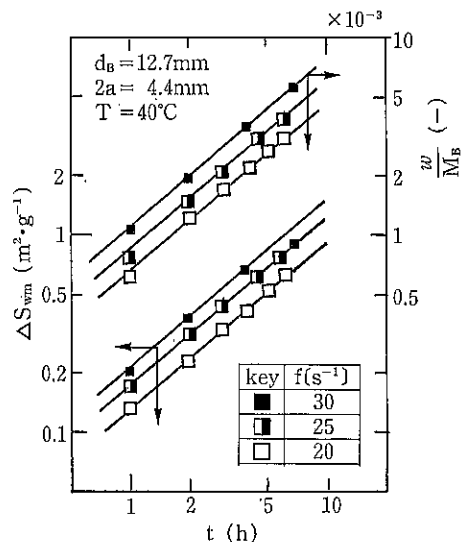


Fig. 11 媒体摩耗率と砕成物比表面積増加量との関係



(a) 振幅の影響



(b) 振動数の影響

Fig. 12 媒体摩耗率と砕成物比表面積増加量の時間的変化

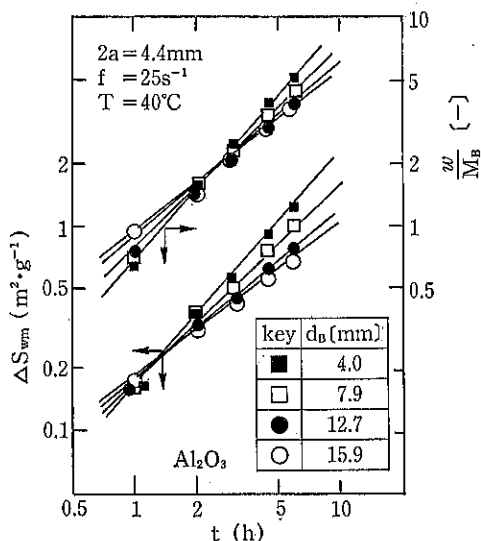


Fig. 13 媒体摩耗率と砕成物比表面積増加量の時間変化に及ぼすボール径の影響

れがみられるのみであるが、媒体径については時間依存性が変化し、小さな媒体ほど粉碎速度も摩耗速度も増大することが明かとなった (Fig. 13)。この媒体1個当たりの摩耗速度の媒体径 d_B への依存性については古くから多くの結果が報告され、媒体個数を N_B として、

$$\frac{1}{N_B} \cdot \frac{dw_B}{dt} = -k \cdot d_B^n \quad (10)$$

の形でまとめられているが、ボール径の指数は2 (Bondの摩耗則) から3 (Davisの摩耗則) まで様々である。この指数の値については、それぞれ6時間の本粉碎実験から得られた平均値としては2.8となったが、その値は微分的にみると3.0から2.6まで変化する結果が得られた。このようにして、媒体ミルの媒体摩耗量は粉碎温度や振幅・振動数といった振動条件あるいはボール径などの粉碎条件にあまり依存せず、砕成物の粒度によってほぼ決まるといえる。さらに媒体摩耗に大きく影響するのは砕料の硬度であり、その初期粒度もいわゆる摩耗限界粒度と呼ばれる粒度以上の砕料の微粉碎では大きな影響はないようである。

3.2 遊星ミルによる媒体摩耗

遊星ミルでの湿式粉碎においても、媒体摩耗量と砕成物の粒度との間に明瞭な対応関係がみられている。しかし、遊星ミルにおける媒体摩耗は振動ミルのそれと若干事情が異なる。すなわち後者では全媒体の摩耗速度のボール径依存性がほとんどみられなかったが、前者ではそれが明瞭であり、しかもボール径が小さいほど全体の媒

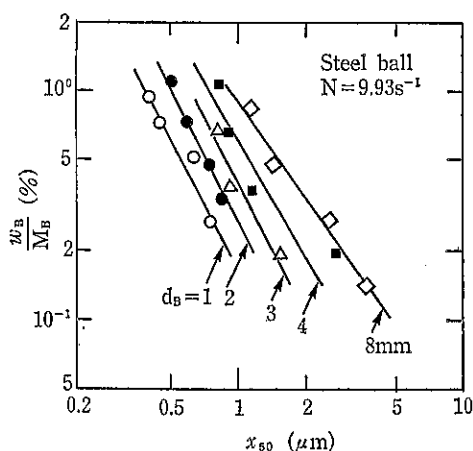


Fig. 14 媒体摩耗率と砕成物平均粒径との関係に及ぼすボール径の影響

体摩耗量が小さくなる結果を得ている (Fig. 14)。これらの粉碎機による摩耗機構の相違は、遊星ミルによる粉碎機構が、ボール接触点での法線方向の衝撃力が支配的な振動ミルとは異なり、圧縮力下での剪断力支配となるためと考えられる。なおこの傾向は鋼球媒体のみでなく、ジルコニア等のセラミックス媒体についても認められている。

4. メカノケミカル効果

湿式粉碎においても機械的な力の作用により固体物質

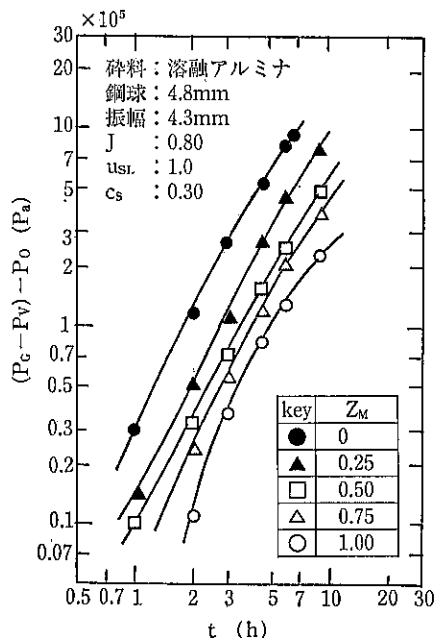


Fig. 15 水/メタノール混合媒液中での液中粉碎時の密閉ポットの圧力上昇 (Z_M: メタノール体積分率)

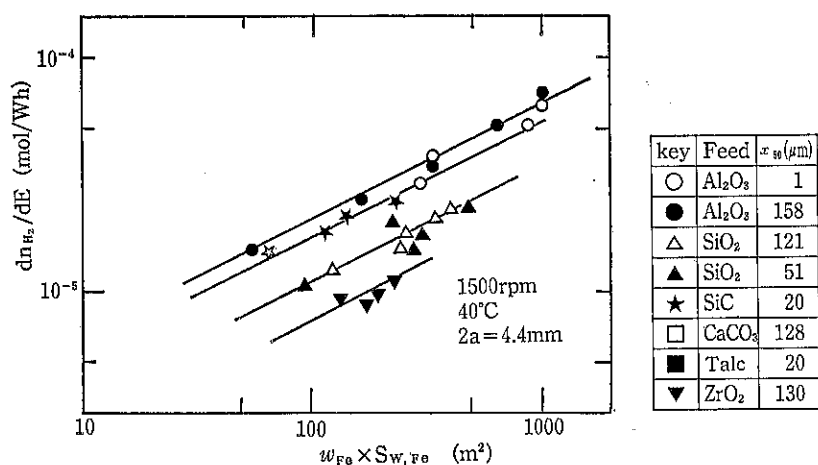


Fig. 16 鋼球を用いた水中粉碎における水素発生効率と摩耗粉表面積との関係

の表面等が媒液やまわりの気体と反応し、いわゆるメカノケミカル反応を起こしたり、固体表面が改質されることが報告されている。前者の例としては窒化珪素の水中ないしはアルコール中の粉碎におけるアンモニアの発生¹⁹⁾があり、後者の例としては石英やアルミナ粉のアルコールないしは有機媒液中でのボールミル粉碎による表面改質^{20,21)}などが報告されている。

一方、広義のメカノケミカル反応は碎料と媒液のみでなく、媒体の摩耗粉と媒液あるいは雰囲気との間でも起こり得る。たとえば水との反応速度が極めて低い高硬度材料の鋼球媒体での水中粉碎において、Fig. 15 に示すように数時間で10気圧に達する密閉ポット内の圧力上昇が認められ²²⁾、ガス分析によりそれが水素ガスの発生に依るものであること、そしてそれが媒体摩耗により生じた微細で活性な鉄粉粒子と水との反応によることが確認されている。この水素発生速度の温度依存性が確認されたので、数種の碎料の水中粉碎を一定温度で行い、摩耗粉の比表面積を碎料の酸洗前後の表面積測定値から求めたところ、Fig. 16 に示すように両者の関係がある程度定量的に関係づけられている²³⁾。

5. 超伝導材料の製造プロセスにおける液中粉碎効果

媒体ミルを用いた粉碎操作の複合材料製造プロセスへの応用の一例として、YBaCuO 系超伝導材料原料粉末の仮焼前後の振動ミルによる機械的粉碎処理が仮焼粉ならびに焼結体の超伝導特性に及ぼす乾式ならびに液中粉碎効果に関する検討を行った^{24,25)}。その結果、一般に使用されているエタノール中での液中混合粉碎においても

乾式同様、粉碎時間に最適な範囲があり、仮焼粉の帯磁率変化量 (Fig. 17) や焼結体の臨界電流密度などの超伝導特性が、長時間粉碎によりかえって劣化することが認められた。本研究の液中粉碎の実験範囲内では乾式粉碎で起こる造粒現象は見られなかったが、EPMA を用いて 80×60 μm の複数のスポットに関する元素分析による定量的評価を行ったところ、Fig. 18 に示すように各成分元素のミクロなレベルでの混合度が粉碎初期では向上するものの、長時間粉碎ではかえって低下しており、仮焼粉ならびに焼結体の超伝導特性に対応する傾向が得られている。

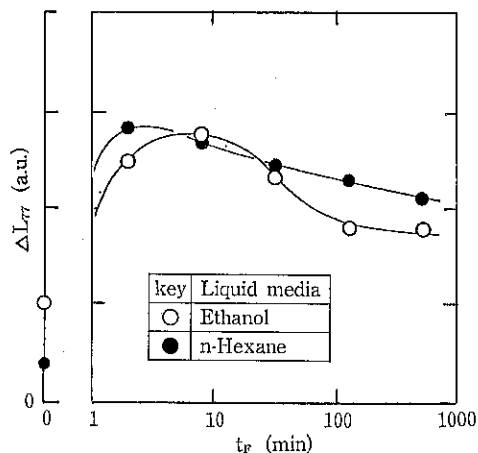


Fig. 17 液中粉碎によって得られた超伝導材料碎成物の仮焼粉帯磁率の粉碎時間による変化

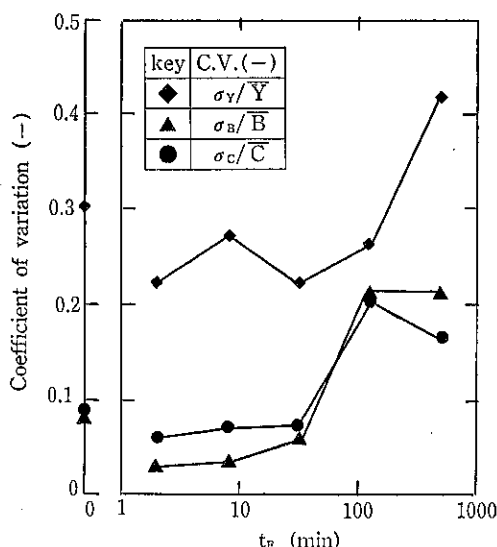


Fig. 18 エタノール中粉碎生成物の乾燥成形品中の各成分割合の変動係数と粉碎時間との関係

6. おわりに

湿式粉碎操作は古くから行われている単位操作であるにもかかわらず、関連する因子が多いために明らかにされていない点が多々残されている。湿式粉碎操作に広く用いられている媒体ミルの種類も様々であるが、基本的には媒体接触点での作用力と衝突頻度ならびにかみ込み確率といった主に粉碎機側の条件と固体粒子の強度や粒径という碎料側の条件によって粉碎速度が決定されることになる。また、湿式粉碎に伴う媒体の摩耗や化学反応、固体表面特性の変化なども検討すべき課題を多く含んでいるが、その基本となるのは粉碎機内の作用力の分布と固体粒子の応力に対する変化（破壊、反応）の関係の把握ということになる。この点を考慮して粉碎機の機構や媒体の材質等を検討し、かつ碎料の破壊強度や初期粒度に応じた粉碎力を与える粉碎条件で、最少のエネルギーにより要求されている粒度や性質を持つ製品が得られるように装置ならびにプロセスを設計することが重要である。

今後の湿式粉碎の課題は、単に粒径を細かくするのみでなく、その表面や内部構造の制御を行い、表面改質や複合材料の製造にも有用な分散性や機能性に優れた微粒子を生成することに向けられる傾向にある。そのためには粉碎機のミクロな機械的粉碎条件に加えて、媒液と固体粒子の相互作用の検討や添加剤の使用を含めた化学的ないしは物理化学的な条件を考慮した、新しい化学・機械的な粉碎機構を展開すると共に、機械と材料の両面からの基礎的な研究ならびに開発が益々必要になると考え

られる。

参考文献

- 1) 神保元二, 横山豊和: 機械設計 4 月別冊 “粉体機器・装置選定ガイドブック”, p. 26 (1989)
- 2) 神保元二: 化学工業, 41, 897 (1990)
- 3) 横山豊和, 神保元二: 粉碎, No. 35, 72 (1991)
- 4) 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, p. 118 (1988)
- 5) Q. Q. Zhao and G. Jimbo: 7th European Symposium Comminution, Preprints, Part 2, p. 652 (1990)
- 6) 横山豊和, 田村希志臣, 神保元二: 化学工学論文集, 17, 1026 (1991)
- 7) 神保元二, 横山豊和, 田井洋, 田村希志臣: 化学工学会米沢大会研究発表講演要旨集, p. 120 (1991)
- 8) Suzuki, K. and Y. Kuwahara: J. Chem. Eng. Japan, 19, 191 (1986)
- 9) Stehr, N.: Dissertation, Tech. Univ. Braunschweig, p. 93 (1982)
- 10) 田中謙次, 南井喜一, 脇野喜久男, 上井勲: 材料, 35, 54 (1986)
- 11) 田中謙次: 学位論文, p. 79 (1990)
- 12) 横山豊和, 谷山芳樹, 神保元二, 趙千秋: 粉体工学会誌, 28, 751 (1991)
- 13) 西田正光, 安藤浜江, 釘宮公一: 粉体粉末冶金協会昭和63年度秋期大会講演概要集, p. 172 (1988)
- 14) 神保元二: 昭和62年度科学研究費補助金 (一般研究 B) 研究成果報告書 (研究課題番号 60470114), p. 3 (1987)
- 15) 趙千秋, 山田茂樹, 神保元二: 粉体工学会誌, 25, 297 (1988)
- 16) 横山豊和, 窪田輝夫, 神保元二: 粉体工学会誌, 29, 102 (1992)
- 17) Yokoyama, T., G. Jimbo, T. Nishimura, K. Tamura: 7th European Symposium Comminution, Preprints, Part 2, 893 (1990)
- 18) Sacks, M. D. and C. S. Khadiilkar: J. Am. Ceram. Soc., 66(7), 488 (1983)
- 19) 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)
- 20) 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)
- 21) 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)

ナノパウダープロセスにおける超微粉碎

釘 宮 公 一
Koichi Kugimiya

1. はじめに

低温焼成、焼結体粒径の微小化を目指した粉体処理方法として、ゾルゲル法などが古くから注目され、検討されてきた。近年、圧電セラミックス、誘電体セラミックスなどの、いわゆる、電子セラミックスをさらに高性能化するため、又、新しい機能性材料を開発するために原料粉体などの微粒子化が一段と必要となっている。この為、高純度の超微粒子の合成に適しているアルコキシド法や一部実用化されている共沈法が開発されてきた。これらの液相法は、粉体の組成や粒子径を均一にし易い特長を持つが、電子セラミックスで必要とされる複雑な組成系に対応するのは非常に難しい。特に微量添加物の均一な添加や制御が困難である。加うるに、これらの原料は非常に高価である。

固相法としては、粉体の混合、粉碎に従来より用いられているボールミルなどによる微粉碎法が検討されてきた。小さい玉石（直径数mm）を用いることによりサブミクロンの粒子径に粉碎できると報告されている^{1)~5)}。Stanley ら⁶⁾はバリウムフェライトを各種の粉碎機で粉碎し粉碎速度を比較し、アトリションミル（媒体攪拌ミルの一種）による2時間の粉碎で BET 径 $0.1\mu\text{m}$ の微粉体を得ている。しかし、玉石の磨耗による不純物の混入量は約4%と著しく多い。しかも、この混入不純物が、見かけの BET 径を著しく小さくしていると考えられる。このように一般にボールミル法では、不純物の混入無しには粉体を $1\mu\text{m}$ 以下にすることは困難である。しかし $1\mu\text{m}$ 程度の粉碎には簡便であり、比較的安価で、大量に容易に原料を調整できること、量産化が容易

であることなどの特長がある。当社では、ボールミル法のこのような特徴を活かして、高純度で $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子のセラミックス粉体を短時間で作製するため、媒体攪拌ミルの粉碎速度と不純物の混入に及ぼす因子を検討し、玉石の磨耗による汚染の著しく少ない超微粉碎技術（ナノパウダープロセス）を開発した⁷⁾。この技術の概要について記述する。

2. 実験方法

媒体攪拌ミルには、多くの形式がある。一般に、Fig. 1に示す概略図のように、粉碎容器とそこに挿入した攪拌器を相対的に高速回転させ、容器内に充填した玉石と粉体を激しく攪拌することで発生する剪断応力によって微粉碎を行なう装置である。本実験では、横型連続式のウイリー・エ・バックコーフェン社製ダイノール KDL-PILOT 型（内容積 1400cc 、攪拌器周速 15m/s ）とアイガーエンジニアリング社製モーターミル M 50型

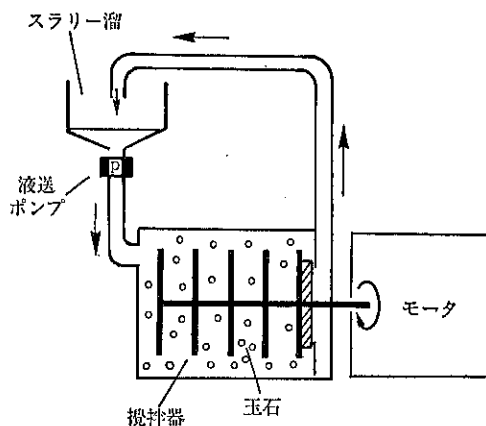


Fig. 1 媒体攪拌ミルの構成図

松下電器産業(株) 中央研究所
(〒571 大阪府門真市大字門真1006番地)
Tel. (06) 908-1291

(内容積 40cc, 攪拌器周速 10m/s) を用いた。微粉碎の評価に用いたセラミック粉体は、圧電セラミックス Pb $[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}), (\text{Sn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}), \text{Ti}, \text{Zr}]_0$ 系の原料粉体 (市販の鉛丹, 亜鉛華, 酸化第二錫, 五酸化ニオブ, 酸化チタン, 酸化ジルコニウム及び二酸化マンガンを、これらの原料の粒子径は平均で $2.2\mu\text{m}$)、及び原料を混合後 850cc で 2 時間仮焼したのち 解砕した 仮焼粉体 (平均粒子径約 $1\mu\text{m}$) の 2 種である。混合、粉碎は湿式である。玉石には、イットリア安定化ジルコニア (PSZ) を主に使用した。なお、玉石による磨耗性、粉碎特性の差を見るために、他の材質についても検討した。

平均粒子径としては、沈降法で試料粉体の粒度分布を測定して得た 50 重量% 粒子径を用いた。なお、一部の粉体について光相関法で平均粒子径を、BET 法で比表面積を測定した。玉石の磨耗による粉体への混入量 (相対磨耗量) は、玉石の使用前後での重量変化から求め、粉体の重量に対する値で示した。

3. 実験結果

粉碎速度や相対磨耗量に及ぼす玉石の直径の効果を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。玉石の直径を小さくする程、Fig. 2 に示すように粉碎速度が大きくなり、極めて短時間に微粉碎できることが分かる。0.4mm の玉石を用いれば約 10 分で $0.2\mu\text{m}$ に、約 40 分で $0.1\mu\text{m}$ 程度に微粉碎されており、本検討の範囲では両対数で直線になることが分かる。このことから一定の粉体を $0.2\mu\text{m}$ の粒子径に粉碎するのに必要な時間をもって、粉碎速度の簡便な目安とした。この結果を Fig. 3 に示す。玉石の直径を 1mm から 0.4mm に小さくすると約 $1/3$ の短時間で微粉碎されていることが分かる。この時、同じよ

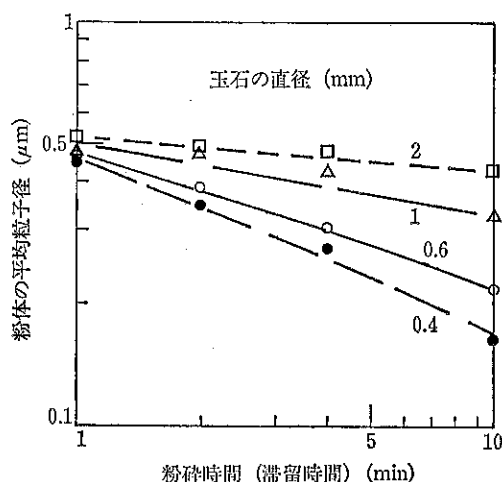


Fig. 2 粉碎速度に及ぼす玉石径の効果

うに玉石の相対磨耗量は玉石を小さくする程減少している。1mm から 0.4mm になると、相対磨耗量は約 $1/3$ になっている。玉石の相対磨耗量はボールミルの場合、低速回転では玉石の直径に反比例し、高速回転では玉石の直径に依存しないと云われている⁹⁾。しかし、本実験で

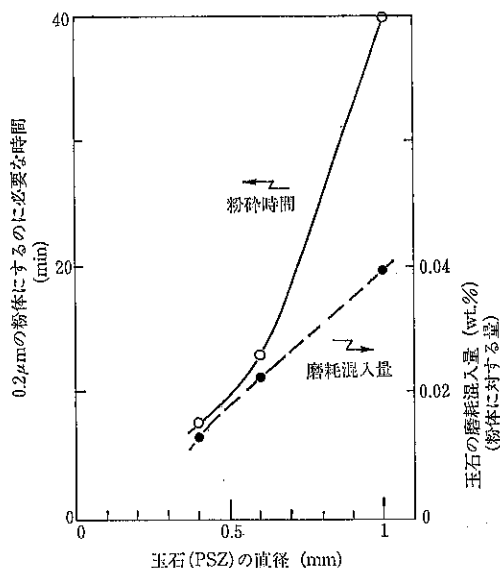


Fig. 3 粉碎速度と玉石の磨耗に及ぼす玉石の直径の効果 (仮焼粉体の粉碎)

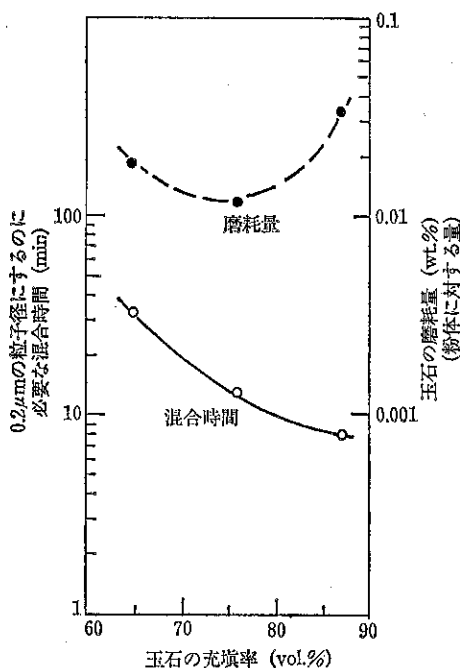


Fig. 4 玉石充填率の効果
玉石 0.4φPSZ, 周速 14m/s

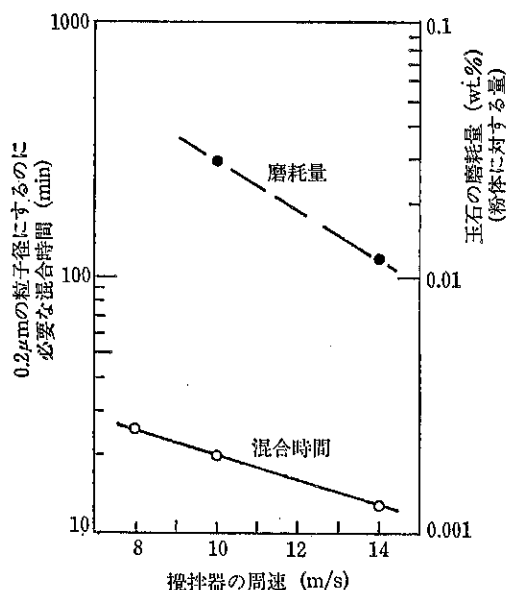


Fig. 5 攪拌器の周速の効果
玉石 0.4φPSZ, 玉石充填率 76%

は、相対磨耗量は玉石の直径にほぼ比例して減少しており、磨耗や粉碎の機構が異なっていることが考えられる。

玉石の充填率の効果及び攪拌器の周速の効果を Fig. 4 と 5 に示す。充填率が多いほど粉碎速度が増加したが、相対磨耗量には最適値があった。このことは、玉石が多いほど粉体を玉石の間に挟んで粉碎する単位容積当りの確率の高いことを示しており、一方、玉石当りでの確率が減少する（空擦りになる率が高い）ことを示している。攪拌器の周速は大きいほど粉碎速度が増し、玉石の相対磨耗量は減少している。即ち、周速が大きいほど粉体を同じ粒子径に粉碎する場合の玉石の磨耗混入量が少なくなる。尚、攪拌器の壁の相対磨耗量は材質が PSZ の場合、玉石の相対磨耗量の $\frac{1}{10}$ 程度であった。

ボールミルでは、一般に玉石の比重が大きいほど粉碎効果が大きいと報告されている³⁾。しかし、媒体攪拌ミルでは Table 1 と Table 2 に示すように、玉石の比重による差は殆どなかった。これは、本実験では玉石を攪拌器で所定の速度に強制的に攪拌しており、攪拌壁よりの周速差で生じる剪断力で粉碎するために比重の影響が少ないと考えられる。一方、玉石の相対磨耗量は、玉石の材質が PSZ、チタニア、ジルコンでは少ない。中でも PSZ の磨耗は特に少ない。しかし、アルミナの磨耗は著しく多い。

また、媒体攪拌ミルによる粉碎では、Fig. 6 に示すように、90分間の粉碎で平均粒子径 19nm（光相関法）の

Table 1 玉石の材質の効果（原料粉体の混合時）

材 質	玉 石		混合後の 粒子径 μm	玉石の 磨耗混入量 wt.%
	比重	直径mm		
アルミナ	3.3	0.75	0.24	0.717
ジルコン	3.7	0.65	0.19	0.064
チタニア	3.9	0.6	0.20	0.062
PSZ	6.0	0.6	0.22	0.026

粉体濃度—40vol.%,
82.3wt.%,
混合時間—20分間

Table 2 玉石の材質の効果（仮焼粉体の粉碎時）

玉石の 材 質	玉石の 直径mm	粉碎後の 粒子径 μm	玉石の磨耗 混入量 wt.%
チタニア	0.6	0.24	0.022
PSZ	0.6	0.24	0.006

粉体濃度—36.4vol.%,
82.1wt.%,
粉碎時間—10分間

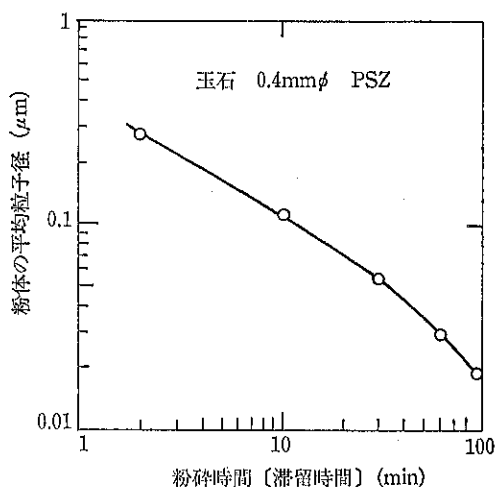


Fig. 6 仮焼粉体の媒体攪拌ミルによる超微粒子化

超微粒子が得られた。電子顕微鏡による測定値とも一致している。この場合の玉石の相対磨耗量は粉体の重量に対して、0.033wt. %であり、このような超微粉碎でも玉石からの不純物の混入を非常に低く抑えることができ、実用上問題の無いことが分かった。粉体の平均粒子径は90分間の粉碎後でも飽和せず、ほぼ直線的に減少し、粉碎限界にはまだ到達していない。更に微細化で

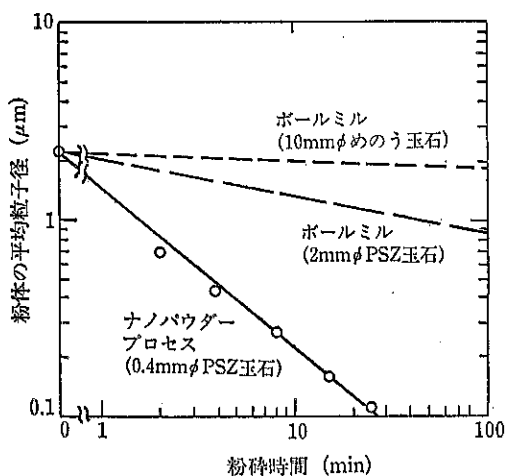


Fig. 7 ナノパウダープロセスとボールミルの粉砕性能

き、10nm を切る可能性を示している。なお図では、粉砕の進行とともに急勾配になっており、微粉化するほど粉砕効率が向上しているように見える。これは見かけ上のことであり、粘度が非常に上昇し粉砕条件が変化したからである。粘度調整により、ほぼ直線に載ることが分かっている。

最後に、媒体攪拌ミルとボールミルとの粉砕速度の比較を Fig. 7 に示す。これらを比較すれば、媒体攪拌ミル (0.4mmPSZ) の粉砕速度は、本実験条件で $0.2\mu\text{m}$ の混合粉体を得る場合には従来のボールミル (直径約 10mm のめのう玉石) に対して約 10 万倍、又直径 2mm の PSZ 玉石のボールミルの約 500 倍となっていることが分かる。

4. おわりに

ナノパウダープロセスにおける微粉砕は次のように要約できる。

- (1) 分散剤を少量添加し媒液量を少なくして、原料粉体濃度を著しく高めた。
- (2) 小粒径の玉石を用い、玉石の個数を数倍高めた。
- (3) 高速回転で高エネルギーを注入した。

この結果、玉石と粉体の衝突確立が極端に向上し、注入高エネルギーで高速に粉砕される。粉体濃度が高いため

に、玉石同士の共擦りが無くなり玉石の磨耗が減少するなどの特長が得られた。従来の粉砕法とは、粉砕機構が全く異なり、今後この詳細な検討、解析が必要である。

次に、高速超微粉砕技術「ナノパウダープロセス」の特徴を列挙する。

- 1) 共沈法など溶液法に勝る微粉体作製技術
- 2) 超微粒子 10 ナノメートルレベル
- 3) 高速粉砕ボールミルの約 10 万倍の粉砕速度
- 4) 処理能力同容積のボールミルの約 50 万倍
- 5) あらゆる粉体の微粉砕に適応可能
- 6) 均一組成微量成分の均一粉砕混合が容易
- 7) 汚染量極少

この技術は、セラミックス圧電材料、誘電材料、磁性材料、高温超伝導材料、各種基板材料、各種の構造用セラミックスなどのセラミック粉体に应用されている。高密度セラミックスの低温焼成と焼結体の微粒径化を実現しており、これらのセラミックスの特性の向上にもつながっている。今後、新機能性材料の開発に役立つものと期待されている。

参考文献

- 1) 田中謙次, 南井喜一, 脇野喜久男, 上井勲: 材料, **35**, 54-58 (1986).
- 2) 佐々木典雄, 辻雄二, 田代新二郎, 五十嵐秀二, 岡崎清: チタン酸バリウム実用化研究会資料 XXXV-191-1175 (1986).
- 3) 田中謙次, 南井喜一, 脇野喜久男, 上井勲: 材料 **38**, 29-33 (1987).
- 4) 西田正光, 安藤浜江, 三原敏弘: 信学技報 US87-12, 35-42 (1987).
- 5) 田代新二郎, 辻雄二, 五十嵐秀二: セラミックス論文誌 **96**, 579-584 (1988).
- 6) D. A. Stanley, L. Y. Sadler, D. R. Brooks and M. A. Schwartz: Ceramic Bulletin **53**, 813-815 (1974).
- 7) 西田正光, 安藤浜江, 釘宮公一: 粉体および粉末冶金 **37**, 827-831 (1990).
- 8) 橋本建次: 「粉粒体による磨耗—アブレーション」(産業技術センター S 49 年発行), 254.

新しくホソカワミクロングループに加わった ビーベックス社の製品について

粉体システム事業部*

1. はじめに

平成4年1月、正式にホソカワミクロングループの傘下に入ることとなったビーベックス社 (Bepex Corporation) グループの取扱製品の概要について紹介する。

ビーベックス社は、コンパクションマシン等の造粒・成形機、乾燥機、混合機、粉碎機、製薬用加工機 (ミキサー、計量器など)、並びにそれらのシステムを製造・販売する世界的に著名な化工機メーカーで、優秀なプロセスエンジニアリング部門を有している。米国内に、シカゴ本社の外2事業所を持ち、ヨーロッパに傘下関係会社として、Bepex GmbH (ドイツ)、Schugi B. V. (オランダ) および Rietz Ltd. (イギリス) の3社を有している。

2. 主な製品の概要

2.1 造粒・圧縮成形機

圧縮造粒・成形機として次の5シリーズのものを製造している。

①CSシリーズ (Fig. 1)

少量生産、またはパイロットプラント用のブリケットおよび圧縮成形機で、正確な圧力コントロールが可能である。

②MSシリーズ (Fig. 2)

高圧力 (50~600 ton) 生産用ブリケットおよび圧縮成形機で、使用圧力の大きさにより9機種用意されている。

③L-シリーズ (Fig. 3)

実験室、少量生産用ブリケットおよび圧縮成形機で、手早く、容易に脱着・清掃が可能となるよう設計されている。また医薬品向けタイプも用意されている。

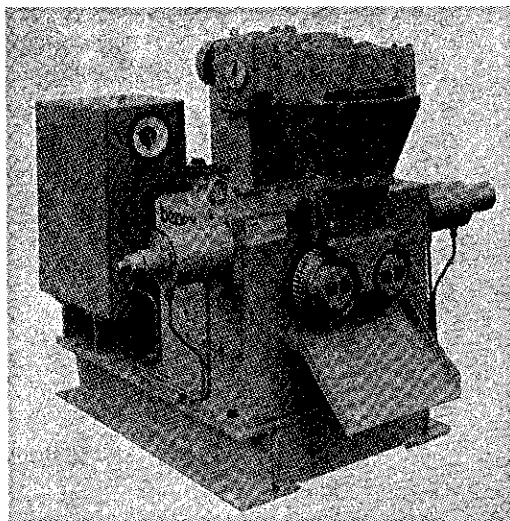


Fig. 1 CS型 Briquetting/Compacting Machine

④K-シリーズ (Fig. 4)

実験室、医薬品向けおよび少量生産向けで、一定の間隙を有する固定の2ロールからなるブリケットおよび圧縮成形機で、容易に清掃ができる特長がある。オプションとして、サニタリ構造、加熱/冷却構造が用意されている。

⑤G-シリーズ (Fig. 5)

歯車タイプのロールからなり、特にペレット造粒向けに設計された造粒機で、ロール内側のスクレパーナイフでペレットを切断している。異物混入をきらい製品又は腐蝕性の製品に対応する材質が用意されている。

圧縮造粒法以外の造粒機として、Schugi FLEX-O-MIX, EXTRUD-O-MIX, TURBULIZER, FLUID BED があり、Table 1 にそれらの特性について示した。

2.2 粉 碎 機

粉碎機としては、微粉碎機から粗砕機まで各種のもの

* ホソカワミクロン株式会社
(〒573 大阪府枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720) 55-2221

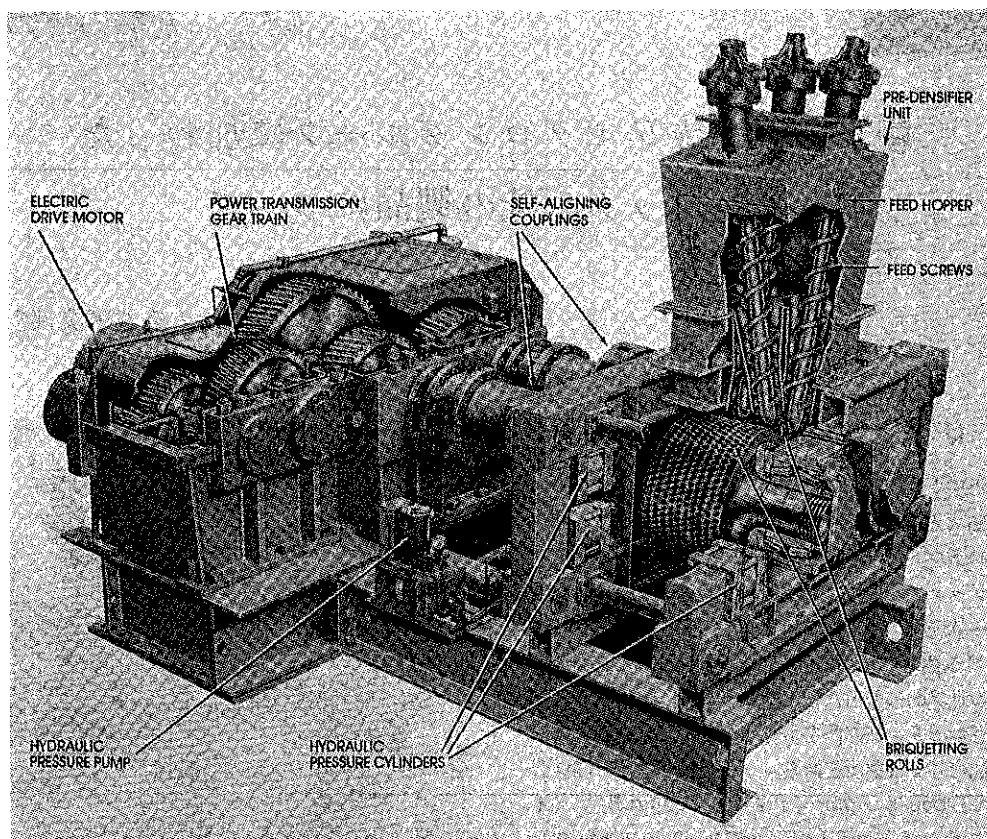


Fig. 2 MS 型 Briquetting/Compacting Mathine

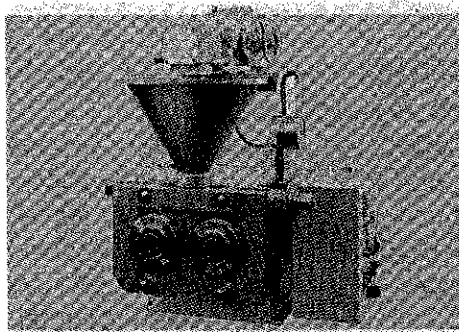


Fig. 3 L 型 Lab. and Pharmaceutical Mathine

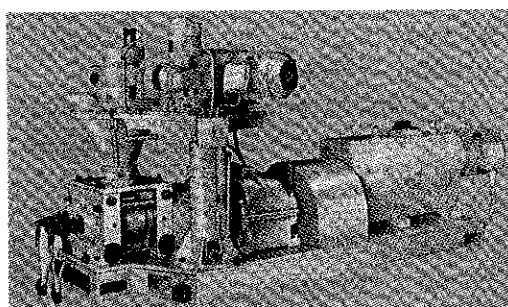
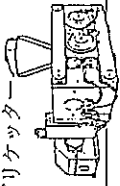
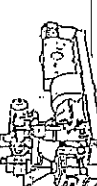
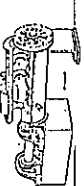
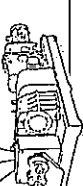
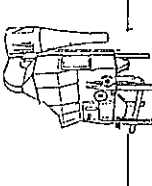


Fig. 4 K 型 Briquetting/Compacting Mathine

Table 1 ビーベックス「造粒機」一覧表

製品名	製品粒子特性		製品粒子外形		液体バインダーの添加率 (重量%)	処理能力 (重量/時)	適用原料例
	製品粒度	かさ比重の増加率	分散/濡れ特性	形状			
フリケッター 	1/2~8インチ (約1.3~20.3cm)	8:1以下	—	ローラーポケット により決定	通常1~4%以下、 バインダー無添加 可能	9.06 ^{kg} ~100 ^{kg}	防塵効果が高い、 有毒物質の処理に 最適
コンパクト W/グラニューション 	1/4~50メッシュ	8:1以下	硬質顆粒状 溶解性: 低 濡れ特性: 高	粒状	通常1~4%以下、 バインダー無添加 可能	9.06 ^{kg} ~100 ^{kg}	—
エクストルーダー 	3/8~1mm	0.4~1.0g/cc	分散性: 低~中 溶解性: 低~中 濡れ特性: 高	ペレット状 ひも状	原料に応じ、 2~15%	90.6 ^{kg} ~6.8 ^{kg}	医薬品、イースト 石けん、砂糖 コーキング剤
ギアベレタイザー 	1~10mm	0.4~1.0g/cc	分散性: 低~中 溶解性: 低~中 濡れ特性: 高	ペレット状	原料に応じ、 2~15%	45.3 ^{kg} ~1.4 ^{kg}	低融点の原料; ゴム 化学品、食品、 医薬品
タービュライザー 	6~100メッシュ	0.4~1.0g/cc	分散性: 高 溶解性: 中~高 濡れ特性: 高	不定形な球状	原料に応じ、 5~20%	90.6 ^{kg} ~18 ^{kg}	鉱物、セラミックの凝 結、微粉末石炭、フラ イアッシュの除塵
シュキアグロメレーター (フレキシミックス) 	6~100メッシュ	0.4~1.0g/cc	分散性: 高 溶解性: 中~高 濡れ特性: 高	不定形	原料に応じ、 5~20%	22.7 ^{kg} ~45.3 ^{kg}	洗剤、食品着色料 農薬、ゼラチン 水溶性ポリマー セラミック
フリュイドベッド 	6~100メッシュ	0.4~1.0g/cc	分散性: 高 溶解性: 中~高 濡れ特性: 高	不定形	原料に応じ、 5~20%	90.6 ^{kg} ~68 ^{kg} 連続/バッチ式	化学品、食品、鉱 物全般。硫安、洗 剤、溶融ポリマー、 アスピリン、乳糖

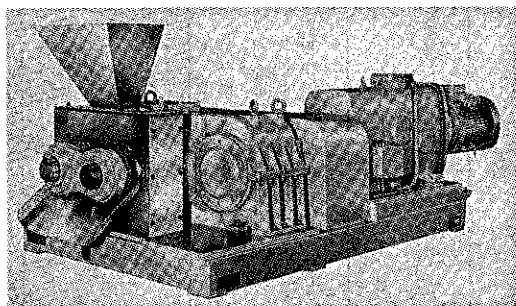


Fig. 5 G 型 Pelletizing Machine

が揃っている。その代表的なものは、

①PULVOCRON (微粉碎機) (Fig. 6)

エアースエプトタイプのハンマーミルで分級機構を内蔵していて、top size $10\mu\text{m}$ までの粉碎が可能である。ミル動力 100~500 Hp までの 3 機種を揃えており、粉碎だけでなく乾燥機としての利用もある。

②DISINTEGRATOR

Vertical タイプ、In-line タイプおよび Angle タイプの 3 種がある。Vertical タイプは 50 Mesh までの湿式又は乾式粉碎向で、スクリーンにより粒度のコントロールを行う。In-line タイプは、パイプラインの中で取りつけられ、50 Mesh までのスラリー中の材料の解砕および粉碎を行う。Angle タイプは、サニタリー仕様で、スラリー状食品等の分散、均質化、粉碎を行う。

③EXTRACTOR (破砕機) (Fig. 7)

粗大材料の破砕機で、1 インチ程度までの粉碎を行う。オリフィス板のサイズにより粒度コントロールを

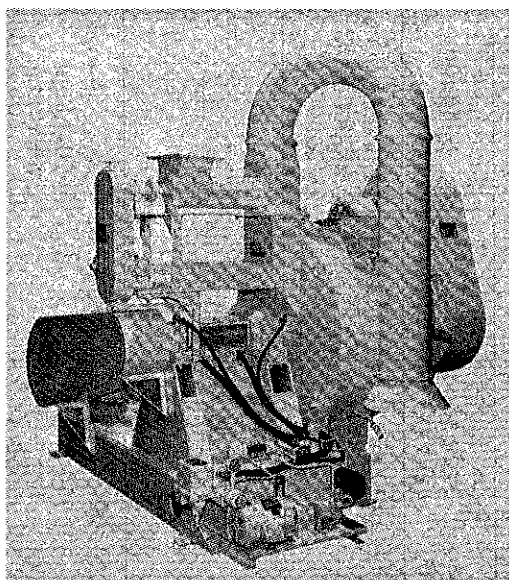


Fig. 6 PULVOCRON

している。

④MEGA-TORQ (粗砕機) (Fig. 8)

ラバーブロック又はプラスチックのブロックの破砕用である。

Table 2 にこれらの粉碎機の特性をまとめ示した。

2.3 混 合 機

Bepex の混合機は 50 年以上の歴史を有していて、次の 4 機種が代表的である。又これら混合機は、造粒機としても利用されている。

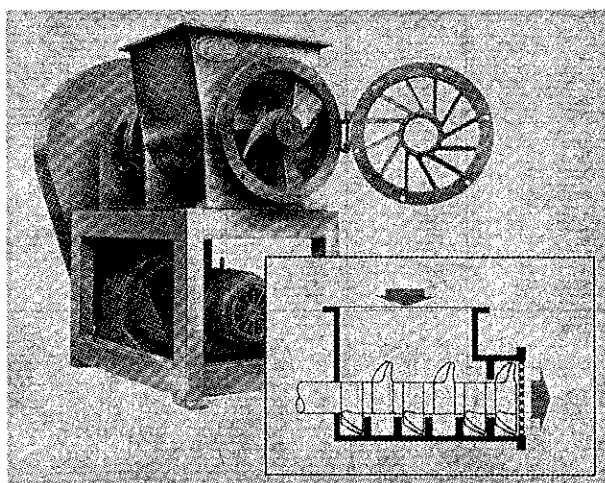
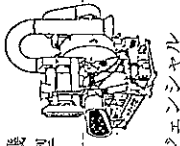
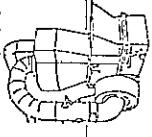


Fig. 7 RIETZ EXTRACTOR

Table 2 ビーベックス「粉碎機」一覧表

製品名	機器概要	用途	含水率		粒 径		硬 度 (MOHS)	分級方法	温度調節	適用原料例
			原料	製品	原料	製品				
バルボクロン 分級機 内蔵型 	分級機内蔵 内部スクリーン 不要	粉碎・乾燥 微粉碎 超微粉碎	乾いた原料 湿った原料	乾いた状態	0.5~0インチ (1.27~0cm)	5ミクロン 以下	0~3	風力分級機 内蔵	ガス注入 水冷式 水インジェクション	食品 化学品 プラスチック 鉱物他
タンジエンシヤル	固定ハンマー エアスエプトミル 大量処理用	粗砕・粉碎 乾燥	乾いた原料 湿った原料	乾いた状態	0.5~0インチ (1.27~0cm)	5ミクロン 以下	0~3	通常外部分級 機を取付け	ガス注入 水冷式 水インジェクション	
デイスインテグレート インライン型 	固定ハンマー スクリーン内蔵	スラリーの 解砕・混合	スラリー状	スラリー状	0.5~0インチ (1.27~0cm)	100メッシュ 以下	0~3	スクリーン	なし	固体、スラリー、 ペースト状物質の 混合、解砕
アングル型 	固定ハンマー スクリーン内蔵 ステンレス製	サニタリー仕様 食品・化学品 向け	乾いた原料 スラリー状	乾いた原料 スラリー状	3~0インチ (7.62~0cm)	100メッシュ 以下	0~3	スクリーン	ガス注入 水インジェクション	果物、ベビーフード 調理済み食肉 の還元
垂直型 	固定ハンマー スクリーン内蔵	粉碎・分級 大量処理用	乾いた原料 スラリー状	乾いた原料 スラリー状	3~0インチ (7.62~0cm)	100メッシュ 以下	0~3	スクリーン(一次) 排出 (二次)	ガス注入 水インジェクション	木材、穀類、 セロロース、洗剤 水酸化ナトリウム
エクスト ラクター 	スクリーン型 破砕・粉碎機	サニタリー仕様 粗粉碎	ベースト状 粒子状	ベースト状 粒子状	バレル、 ブロック	8メッシュ 以下	—	オリフィス	ジャケット スチーム注入	冷凍肉、チーズ おが屑、ろう 生ゴミ、軟ゴム
ラバー チョップ 	スクリーン型 破砕・粉碎機	ゴム類の粗解 砕、粉碎	—	—	ベール	3/8インチ 以下 (0.95cm以下)	—	オリフィス	なし	ゴム塊、 ラテックス、 合成ゴム
コーンパルペライザー 	スイングハンマー 風力分級 石炭粉碎向け	直火炉向け	25%以下	2%以下	2~0インチ (5.08~0cm)	—	—	空気分級 及び フィード量	ガス注入	ボイラー ロータリー・フルード ベッドドライヤー

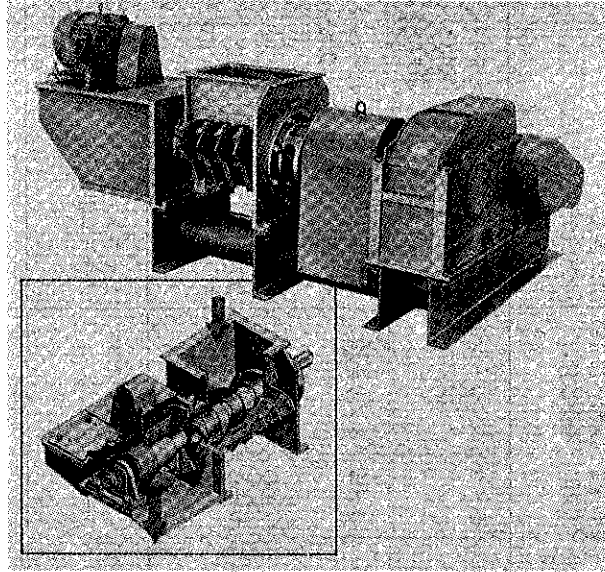


Fig. 8 MEGA-TORQ

①RIBBON BLENDER

シングルロータとダブルロータの2種がある。またリボンの形状を種々変え、混合のパターンを変えるケースもある。オプションとして、容器の形状、ジャケットの仕様、シール方法、排出方法等変更可能である。

②EXTRUD-O-MIX (Fig. 9)

非常に粘稠なペースト又は樹脂状物質と粉粒体物質とを連続混合する場合有効な機種である。

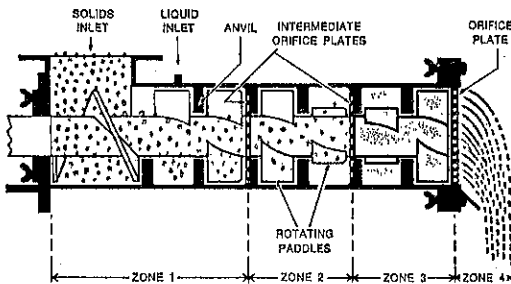


Fig. 9 EXTRUD-O-MIX

③TURBULIZER

ホソカワミクロンがすでに技術導入している機種で、乾粉同志又は乾粉と液体添加による高速、連続混合が可能である。

④SCHUGI FLEX-O-MIX (Fig. 10)

粘着性があり、従来の混合機では混合が困難な材料の混合に特に有効である。

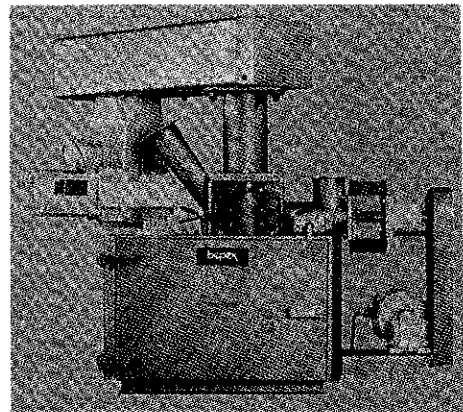


Fig. 10 SCHUGI FLEX-O-MIX

Table 3 にそれぞれの混合機の特性について示した。

2.4 乾燥機（加熱機、冷却機を含む）

Bepex の乾燥機の内 次の間接加熱型の4機種はすでに技術導入機種としてホソカワミクロンの製品ラインに加えられている。

①SOLIDAIRE

②CONTINUATOR

③TORUSDISC

④THERMASCREW

他に、直接加熱型の次の3機種がある。

⑤FLASH DRYER

⑥FLUID BED

Table 3 ビーベックス「混合機」一覧表

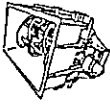
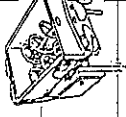
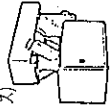
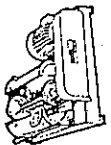
製品名	機器概要	滞留時間	混合強度	連続/バッチ	同時処理可能 原料数	凝集/造粒	原料粘度 (cps.)	処理能力 (一時間当り)	備考
シングルロータリー ポンプレnder	二重リボン 又は パドル	5分~数時間	低	両用	制限無し	凝集が起こる こともあるが 制御は不可能	広範囲の 粘度に対応	56.6ℓ ~311.5m³	通常、固体/流動性のある湿 潤粉体製品向け、サニタリー 構造可
	高性能混合機	5分~数時間	中~高	両用	制限無し	造粒はできな い。通常、解 砕に使用。	広範囲の 粘度に対応	56.6ℓ ~311.5m³	通常、固体/流動性のある湿 粉向け、サニタリー構造可
ダブルロータリー ポンプレnder	一重/二重 リボン、 スクレイパー、又は ホロスクリュー	1分~数時間	低	両用	制限無し	制御不可能	粘着性の高 い原料	85ℓ ~17.0m³	湿っていて、粘着性のある材 料向け、サニタリー構 造可 ジャケット取付け可能
	エクストルーダー ミックス	15秒~5分	中	連続式のみ	通常4種類 まで	細状 (直径、 長さば不定) 又は フレック状	10,000~ プラスチック まで	56.6ℓ ~14.2m³	オリフィスプレートにより連 続混合をコントロール。 医薬品、イースト、石鹸、 砂糖、コーキング剤
シュエギミキサー (フレキシミックス)	垂直型造粒機 連続式 セルフリリーニング	0.2~2秒	低~高 但し、 通常は低	連続式のみ	固体・(粉体) : 1~2種類 液体 : 1~4種類	自由流動の粒 体を造粒 (通常乾燥を 必要とする)	液体噴霧添 加による混 合	70.8ℓ ~70.8m³	造粒向け設計、分解組立が容 易で衛生的。 セラミック粉、セルローズ、 洗剤、食品・飲料、アルミ
	タービュライザー	2秒~2分 但し、 通常 2~30秒	中~高	連続式のみ	通常4種類 まで	造粒、解砕の 何れも適用	広範囲に對 応、特に付 着性の高い 製品に有効	141.6ℓ ~424.8m³	小型ながら処理能力大、高速 回転により均一な混合が可能
									



Fig. 11 UNISON Dryer

⑦ UNISON DRYER (Fig. 11)

⑦の UNISON DRYER は、パルス燃焼バーナを利用した連続式高温乾燥法で、高効率の乾燥が得られる。

Table 4 に、乾燥装置の特性について示した。

2.5 固液分離機 (脱水プレス機)

固液分離機として次の4機種がある。

① SOLIDEX Screw Press (Fig. 12)

② S-PRESS

③ V-PRESS (Fig. 13)

④ BELT DRAINER

それぞれの特徴、特性について Table 5 に示す。

2.6 粉体プロセスのシステム

Bepex 社グループでは 以上簡単に紹介した粉体処理機械装置だけでなく、それらを組み合わせたシステムを

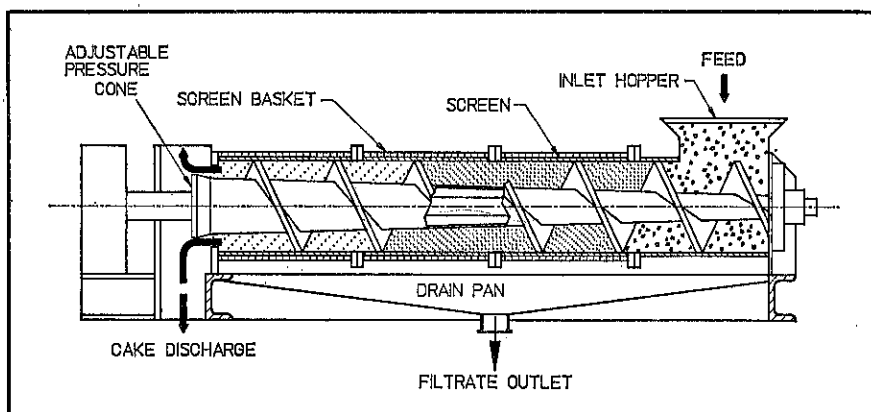


Fig. 12 SOLIDEX Screw Press

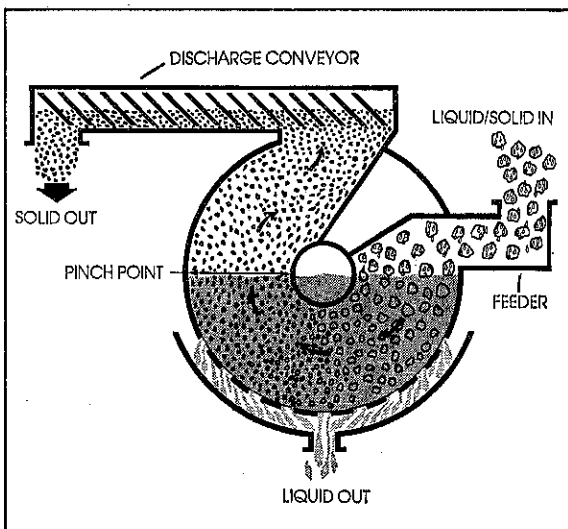
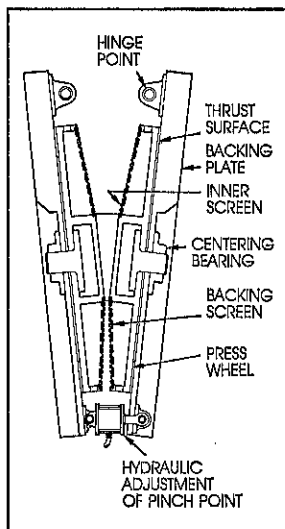
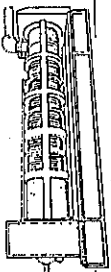
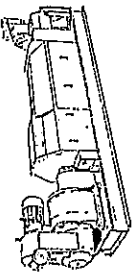
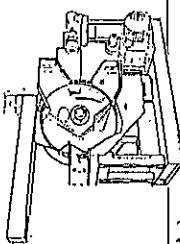
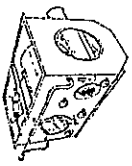


Fig. 13 Rietz V-Press

Table 4 ビーベックス「乾燥機」一覧表

製品名	バッチ/連続	加熱方法	温度	原料供給	滞留量	滞留時間	密閉時間の調節	伝熱面積	適用原料例
ソリッドエア	連続式のみ	間接加熱または直接/間接加熱	0~約430℃	機械式	0~5.7m ³	数秒~数分	バックミックスにより調節可能	0~102.2m ²	ABS樹脂、有機酸、農薬・肥料、医薬品、顔料、ポリカーボネート、炭粉、小麦・大豆飼料、魚肉蛋白
コンティニューエータ	両用	間接加熱	"	"	0~28.3m ³	数秒~数時間	バックミックスからプラグフローまで可能	0~46.5m ²	医薬品、ポリエチレン、ポリプロピレン、スラッジ、マッシュポテト
トーラスディスク	両用	間接加熱または直接/間接加熱	"	"	0~36.8m ³	"	バックミックスにより調節可能	0~55.7m ²	ABS樹脂、アセテート、フアインケミカル、医薬品、ポリカーボネート、塩、澱粉、魚肉蛋白、砂糖・大豆飼料
サーマスクリュ	両用	間接加熱	"	"	0~2.8m ³	数分~1時間	プラグフローのみ	0~111.5m ²	無機塩、ポリエステル、ポリオレフィン、魚肉、大豆蛋白、バクテリアル、マッシュセルム、トマト、スラッジ、石炭、焼却灰
フリエイドベッド	両用	直接加熱または直接/間接加熱	0~約650℃	空輸式	0~42.5m ³	数分~数時間	バックミックスからプラグフローまで可能	0~557.4m ²	有機・無機塩、ポリオレフィン等の弱熱性ポリマー、酒造用穀物、澱粉、沸石、石炭、石膏
フラッシュドライヤ	連続式のみ	直接加熱	"	"	0~55.6ℓ	数秒	バックミックスからプラグフローまで可能	—	硫酸、硫酸アンモニウム、リン酸エステル、洗剤、ポリカーボネート等弱熱性ポリマー、アスベリン乳懸、イースト、アミデ塩
ページベセル	連続式のみ	直接加熱または直接/間接加熱	"	機械式または重力	0~28.3m ³	数分~数時間	プラグフローのみ	0~55.7m ²	—
ユニソンドライヤ	連続式のみ	直接加熱	0~約1,100℃	ポンプ式液体のみ	(蒸発容量 水換算) 272.2kg/時	0.01秒以内	(非出ガス量) CO: 200PPM以下 NOx: 100PPM以下		甘味料、化学品、乳製品、飲料、濃縮果汁、顔料、染料、発酵食品、塩物、ポリマー、農薬・肥料

Table 5 ビーベックス「固液分離機（脱水プレス機）」一覧表

製品名	滞留時間	固形分		圧縮度	構造	処理能力 脱水固形 ベース	プレス 機の サイズ	運 転 モード	特 徴	通用例
		原料	製品							
ソリデックスプレス SOLDEX PRESS 	20～ 100分	0.5～ 10%	20～ 70%	非常に 高い	カーボンスチール ステンレスチール サニタリー構造	0.1～13 (トン/日)	9種類	自動運転 連続式	工業用大型プレス機。 省エネ型でメンテナンスが 容易。廃液処理、凝集処理ス ラッジの脱水に最適。	汚泥 浄化槽汚水 工場廃液
S-プレス S-PRESS 	2～ 5分	5～ 15%	20～ 50%	中	ステンレスチール サニタリー構造	4～50 (トン/日)	4種類	自動運転 連続式	スクリーンープレス機。 サニタリー構造で清掃が容 易。食品、化学分野の繊維 質原料向け。	果汁圧縮 加工食品 化学繊維
V-プレス V-PRESS 	5～ 20秒	6～ 20%	30～ 55%	高	ステンレスチール サニタリー構造	6～125 (トン/日)	2種類	自動運転 連続式	先細型アイスクーププレス機。 安定した運転が可能。脱水率 が高く、紙パルプ工場の一 次／二次廃液の脱水処理向け。	製紙工場廃液 多繊維質製品 粉末コーヒー
ベルトドレイナー BELT DRAINER 	10～ 40秒	10～ 15%	15～ 25%	低	ステンレスチール 及びポリマー サニタリー構造 現場洗浄	140g/分 以下	2種類	自動運転 連続式	低圧型ベルト/ロールプレス。 ソフトな作動で、脆性原料 の圧搾、一次脱水処理向け。 サニタリー仕様、現場洗浄機能	カッターチーズ 調味料 果物

開発している。代表的なものを紹介する。

(1) 連続式固相重合システム (SPP Process)

Bepex 社で開発した PET ボトル用連続式固相重合システム (SPP) の納入実績は世界一で、Bepex 社だけで世界の Total 設備能力の約 60% を占めている。又、PET だけでなく、ナイロン、コーポリマー、PP、POM などのエンジニアリングプラスチックへの納入事例も多くなっている。

(2) その他のシステム

製菓用加工システムの他多数の応用システムを開発している。

3. おわりに

以上 Bepex 社グループで取扱っている代表的な製品の概要について紹介してきたが、今後これら製品群およびそれらを取りまく優れたハードとソフトとホソカワミクロングループの粉体技術とをフュージョンさせ、より広い技術領域の拡大を図っていきたい。

豆ニュース

—第25回 粉体工学に関する講演討論会—

平成3年8月28日(水)、粉体技術談話会主催「第25回粉体工学に関する講演討論会」が大阪商工会議所国際会議ホールで開催され、380名を超える多数の出席者のもと、熱気あふれる講演と討論が行われた。

今回は「微粉碎の高性能化」をメインテーマに、サブテーマとして「エネルギー的観点からの粉碎効率」「粉碎の諸特性と効率」を採り上げ、次のプログラムに従い、2セッション、5講演がなされた。内容については本誌特集(150頁～181頁)を参照いただきたい。



プログラム

開会挨拶	岡山理科大学 教授 粉体技術談話会 会長 吉岡 直哉氏
セッション1 エネルギー的観点からの粉碎効率	
司 会	大阪府立大学 教 授 宮南 啓氏
講演「粉碎におけるエネルギー効率の考え方」	名古屋大学 教 授 神保 元二氏
講演「高圧縮ローラミル・エコプレックスにおける粉碎性能」	ホソカワミクロン㈱ 豊立 勝二氏
休 憩	
セッション2 粉碎の諸特性と効率	
司 会	北海道大学 名誉教授 田中 達夫氏
講演「粉碎限界に関する一考察」	名古屋工業技術試験所 桑原 好孝氏
講演「湿式粉碎操作にともなう諸現象」	名古屋大学 横山 豊和氏
休 憩	
講演「ナノパウダープロセスにおける超微粉碎」	松下電器産業㈱ 釘宮 公一氏
閉会挨拶	ホソカワミクロン㈱社長 粉体技術談話会副会長 細川 益男氏

環境集塵用新製品，新技術紹介

環境システム事業部*

環境システム事業部においては、都市ゴミ焼却炉用高温排ガス用集塵機、都市ゴミ処理関連の粗大ゴミ破碎用集塵機をシリーズ化して製造販売を行なっている。

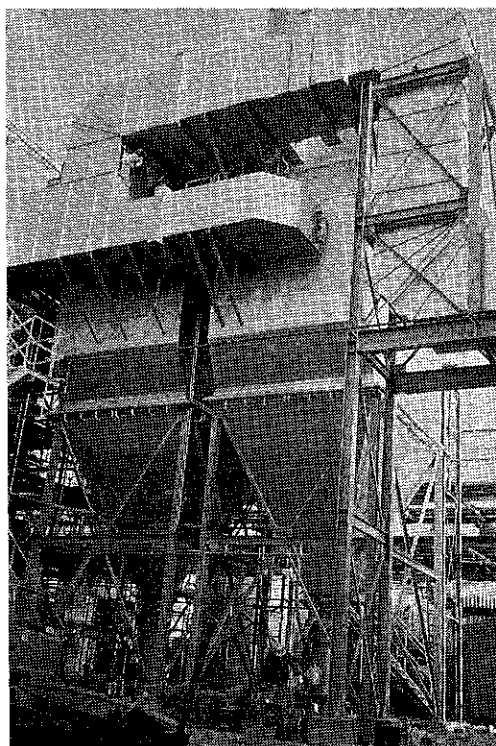
また、石炭ボイラー等の高温排ガス集塵機についても同様製造販売を行なっている。

高温排ガス集塵機については、パルス型の高圧逆洗方

式と多室型の低圧逆洗方式の2方式を取っており、いずれの型式にも対応できる状況となっている。

特にパルス型については長尺ものの濾布を用い、設置面積の縮小を計っている。

写真にその適用例の外観を示す。



東海村納入都市ゴミ焼却炉用高温排ガス用集塵機
処理風量 22,000Nm³/hr, パルス型高圧逆洗方式

* ホソカワミクロン株式会社
(〒573 枚方市招提田辺1-9)
Tel. (0720) 55-2221

新製品紹介

粉体特性測定装置 パウダテスタ PT-N 型

粉体工学研究所*

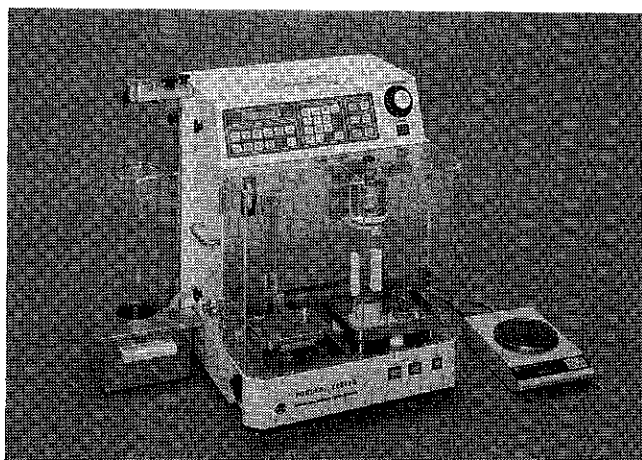


Photo 1 Powder Characteristic Tester PT-N

1. はじめに

「パウダテスタ」は昭和44年に弊社で開発し、製造・販売を始めて以来、安息角、圧縮度、スパチュラ角、凝集度、崩壊角など7種類の主要な粉体物性測定値とゆるめ見掛比重、固め見掛比重、均一度など3種の補助測定値を一台で測定し、R. L. Carr の提案した流動性・噴流性を指数で評価できる総合的な粉体物性評価装置として広く利用されてきた。

既存のユーザーからパウダテスタに関する改善の提案や要望が数多く寄せられ、今回、これらユーザーの意見を基にフルモデルチェンジを行い、より精度がよく、安定した測定ができ、また測定の際に生じる発塵に対しても対策を施した新型パウダテスタを開発し、販売することになった。

ここでは、この新型パウダテスタについて紹介する。
(Photo 1 参照)

* ホソカワミクロン株式会社
(〒573 枚方市招提田辺1-9)
Tel. (0720)55-2220

2. 新型パウダテスタの特長

(1) 取り扱いやすさの向上

液晶パネルを内蔵したシートキーを採用し、測定の手順が液晶パネルに指示されるようになっている。操作手順はこの液晶パネルの表示に従い、対話形式でシートキーを押して確認しながら進めることができ、より簡単に扱える。

また測定値とその測定結果から指数を内蔵したマイクロコンピュータが自動的に演算してパネルに表示する。

また、安息角・スパチュラ角・崩壊角の測定では従来の分度器による測定から角度測定用の指針がケース前面にあるスイッチの操作で回転するようになっており、指針を傾斜させて液晶パネルに角度を表示するようになっている。

さらに本機と電子天秤が通信線で接続されており、測定に合わせて電子天秤が利用できる。この電子天秤の測定値は自動的に本機に読み込まれ演算するようにプログラムされている。

(2) 除塵装置の内蔵と防塵対策

測定部は透明アクリルケースで密閉されており、フィルタ付の除塵プロアが内蔵されている。安患角や見掛比重の測定に発塵が著しいときに使用する。

なお、本機はプロアを内蔵しているの、作動時に弱い振動が発生する。流動性の良い試料によってはこの振動が測定値に影響することもあるので、この際にはプロアを止めて測定した後、プロアを作動させ浮遊している粉塵を除去することになる。

また、吸引風量の調節はケース裏板をとりはずし、調節用のバルブを開閉してできるようになっている。

分散度測定に際しても試料サンプルの飛散、発塵を防ぐ工夫がされている。試料を落下させるシャッターにカバーがつけられ、この部分での粉の飛散を防ぐようになっており、また落下した試料が時計皿からはね返り、飛び散るのを防ぐカバーも設けられている。このカバー内には除塵プロアからの吸引孔がついており、試料が落下して発塵してもすみやかに除塵できる。このため、従来のように分散度測定で試料がパウダテストの周囲に飛び散ることは解消され、クリーンな測定環境を保つことができる。

なお、取扱う粉体の種類によってはフィルタ面に堆積して他のサンプルと混じり合い、危険な化学反応を生じたり、発火する恐れもあるので、定期的にフィルタを清掃する必要がある。

(3) データ通信機能とプリンタ

新型パウダテストには外部のパーソナルコンピュータと接続できる通信用コネクタが取り付けられている。

このコネクタは標準の RS 232C シリアル通信仕様で準拠しており、一部の信号線を接続チェック用に用いている。このため専用のデータ整理プログラムをオプションとして用意しており、このプログラムを使用するとロータス社の「ロータス 1, 2, 3」表計算プログラムで測定結果を読み込めるようになっている。

これによって測定データのファイル管理が効果的に行なわれる。

なお、本機には小型の感熱式プリンタが内蔵しており、測定値や演算結果を自動的に印字する。そのため、本機単体でも測定値の記録管理ができる。

(4) 測定の安定性と整合性

測定部品は従来機と同一寸法にしており、測定の整合性を保つように配慮している。但し、後述するが、凝集度の測定では一致していない。これは従来機では振動に際して安定性に欠け、ともすると振幅が大きく変化し、50Hz と 60Hz で振動の波形に相異があり再現性に問題があった。新型機では振動の波形を 50 と 60Hz で同一に保つことと、振動の安定性を重視したため、凝集度の

測定において従来機と相違が生じた。

Fig. 1, 2 は新型と従来型のパウダテストの振動波形を記録したもので、パウダテストの振動板にピックアップを取りつけて測定したものである。新型では明らかに正規のきれいに正弦波を示しているのに対し、従来型機では双峰性の波形を示し、振動の作用が異なっていることがわかる。

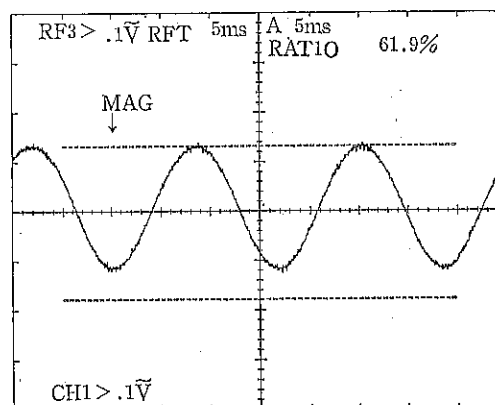


Fig. 1 パウダテスト PT-N 型の振動波形

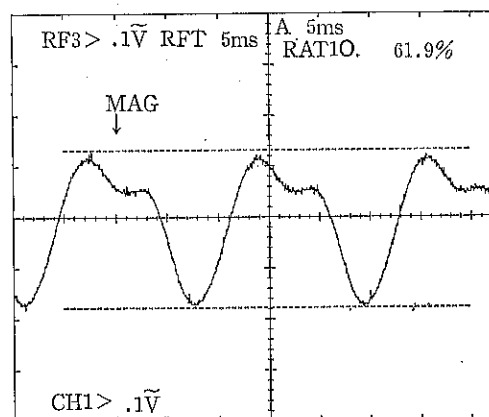


Fig. 2 パウダテスト PT-E (従来型) の振動波形

このため、従来型機では 50Hz と 60Hz では波形のパターンが異なり、50Hz では更に複雑な振動をしている。

Fig. 3, 4 は振動を始めてからの振幅の変化を測定したもので、新型機が安定に振動しているのに対し、従来型機では振幅が突然異常に大きくなり、手動で変圧器の電圧を調整して振幅を下げて調整する必要がある。その後も振幅が拡大したため、3 回電圧を手動で調整しておよそ振幅 1 mm に設定したものである。

このように新型機では、従来型機と比較して振動波形と安定性の点で大幅に向上したが、粒子に作用する加振

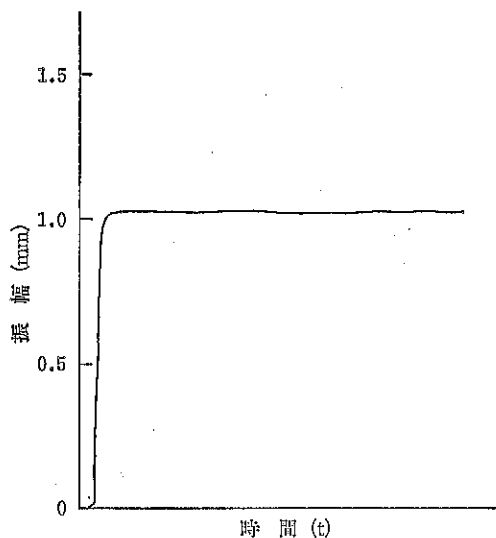


Fig. 3 パウダテスト PT-N 型の振幅の経時変化

力が弱くなった。ただし安息角、ゆるめ見掛比重、固め見掛比重および圧縮度測定については従来型機と整合性を保つように配慮してある。

(5) 測定精度の向上

安息角やスパチュラ角などの角度測定では、指針が 0.1° 単位で表示できるように、電子天秤もオンラインで本体と接続され、測定手順に従ってタイミングを合わせて秤量し、自動的に内蔵されているマイコンへ読み込まれるようになっている。また、天秤の秤量値は、マイコンが自動的に秤量値が安定したことを確認してからその数値を取り込むので測定の精度も向上している。

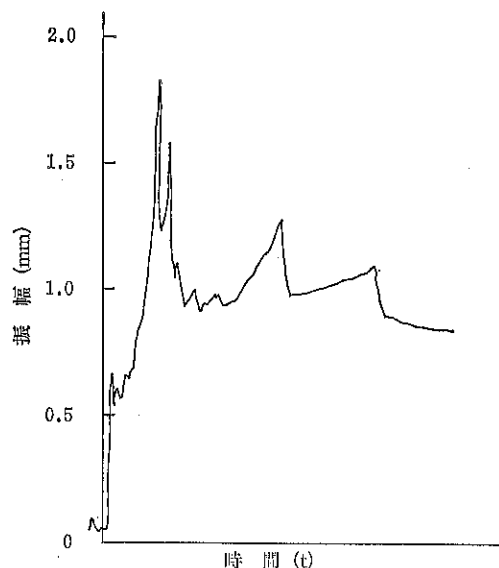


Fig. 4 パウダテスト PT-E (従来型) の振幅の経時変化

3. パウダテストの操作と測定

新型パウダテストは Fig. 5 に示すマイコンが内蔵され、オペレータは液晶表示に従い、その操作手順を逐次確認しながら測定することができる。

ここでは、パウダテストで測定できる物性値について、既にご存知の方も多いと思うが、改めて簡単に説明する。

(1) 安息角

目開きが、 $710\mu\text{m}$ の JIS に準拠した小型篩とロート

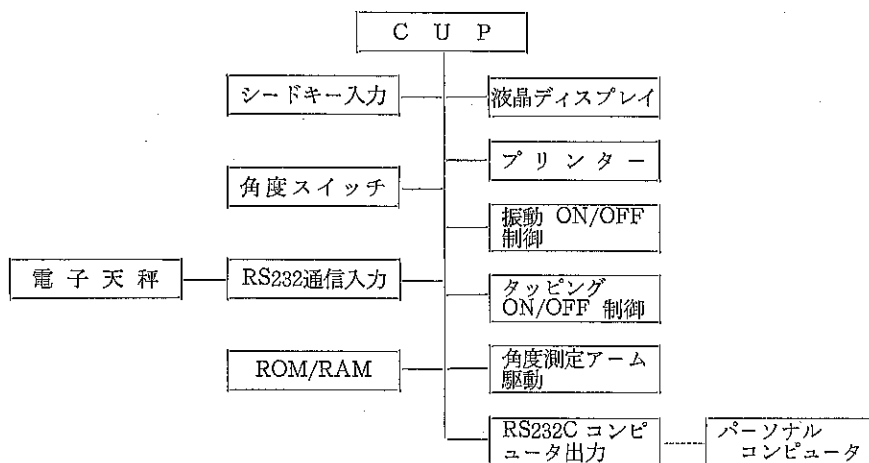


Fig. 5 内蔵マイコンの構成

ホソカワ防虫・防塵システム

環境システム大阪事業部*

1. はじめに

作業環境の清浄化対策として、虫や塵埃の侵入の防止が、品質管理上問題視されているにも拘わらず、経済性その他の理由で今日まで放置されているケースが多い。

食品、薬品、化粧品、プラスチック、食品・薬品用包装材料等の製造工場で、虫や塵埃の製品への付着は製品の歩留りに大きい影響を与えているのが現状となっている。

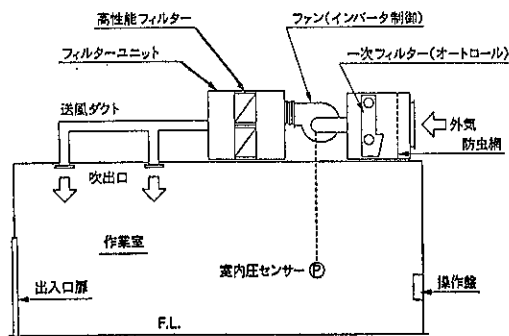
室内への虫や塵埃の侵入経路は、室の開閉部、隙間が対象となる。この侵入を防止するためには、侵入路である隙間から常時一定の風速で室内の空気を吹き出し、塵埃や虫の侵入を遮断する必要がある。

2. システムの概要

室内への虫や塵埃を押し出すためには、室内の圧力を上げて常時一定の陽圧を保持する事が条件となる。

下図の実施例により説明すると、室内圧力は外部との差圧を所定の圧力に設定した室圧センサーで感知し、室内圧力の状態をファンモーターのインバータに発信され

一適用例一



* ホソカワミクロン株式会社
環境システム大阪事業部
(〒573 大阪府枚方市招提田近1の9)
Tel. (0720) 55-2347

る。室内圧力が設定した圧力以下になると送風量が増加し、所定圧力以上になると送風量は減少して、常時室内を所定の設定圧力に保ち、隙間からは毎秒10m前後の風速で吹き出し、塵埃や虫の侵入を遮断する。出入口扉からの作業者の出入りや、物品の出し入れ時も、室圧センサーの信号で直ちに送風量が増加する機構となっている。

3. 特徴

1. 塵埃は勿論、虫の侵入を遮断する。
2. 清浄空気の供給により、室内の清浄化、臭気等の改善が実現する。
3. 既設建物に設置が容易に可能で、短い工事期間で提供できる。
4. 運転操作、保守管理が簡単である。
5. 効率的な省エネルギーシステムを採用している。
6. 空調設備の組み込みも可能である。
7. 設備費、運転維持費が経済的である。
8. 運転音が極めて静かである。

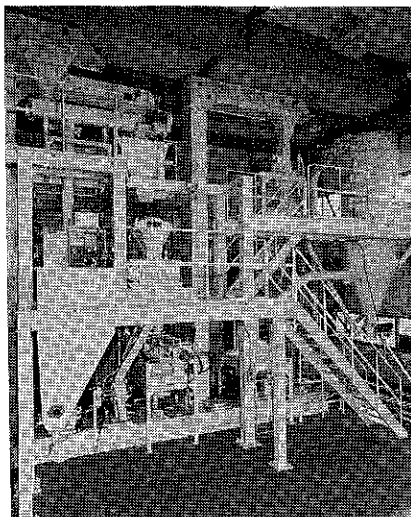
本システムは、既設建物の場合、現場調査が必要であり、これによる提案となるが、概略下記の Case Study が考えられる。

- A. ある程度の気密構造になっている作業室では、扉の改造と、本システムの採用で簡単に要望に応えられる。
- B. 比較的隙間が多い作業室では、隙間の目貼りや扉の改造が必要となる。空調設備、高 cleanliness のクリーンルーム化の要求にも容易に応じられる。
- C. 室容積が大きく隙間の多い建物では、必要箇所を限定して防虫仕様ホソカワクリーンブースの設置が経済的となる。

上記何れも、出入口にホソカワ防虫用エアーカーテン又はエアージャワーを設置することにより、効果は更に向上する。

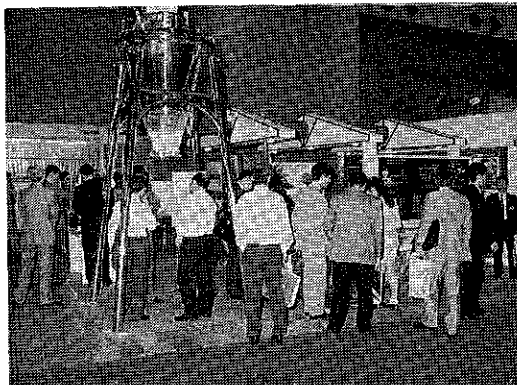
ホソカワ ニュース

●エコプレックス微粉碎システムのテストプラント完成



平成3年4月、当社は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、ドイツのアルビネ社が開発した高圧縮型ローラーミルを基本とした「エコプレックス微粉碎システム」の本格的な国内生産、販売を推進するため、技術開発センター（枚方市）にテストプラントが完成しました。本システムは、とくに固くてもろい鉱産物をはじめ、セラミックス、金属酸化物、その他の摩耗性物質の微粉碎に適用でき、すでに欧州では数多くの実績があります。

●'91国際食品工業展へ出展



社団法人日本食品機械工業会主催の上記展示会が平成3年5月14日から17日までの4日間、千葉市の日本コンベンションセンターで開催されました。当社は混合機ナウミキサ（リアクタ）、サテライトミキサ、粉碎機フイツミル、コロプレックスや食品関係の粉体処理システムのパネルなどを出品し、多数の引合いが寄せられ盛況でありました。

●大正産業株式会社を買収

平成3年6月、当社は子会社の㈱メナルディ・クリス ウェル・ジャパンを通じて、乾式汚過集じん機用ファイバークラス製濾布の縫製、販売会社である大正産業株式会社（本社・東京都）を買収いたしました。同社は近年注目されている都市ゴミ焼却炉から発生するダイオキシン問題等、高温排ガス処理に対応できるファイバークラス製濾布を手掛けており、同濾布分野の国内における草分け的存在で、この買収によりグラス、フェルト、織布など全般的な濾布の製造販売体制を確立することになりました。

●'91大阪ハイテク材料と製造技術展へ出展



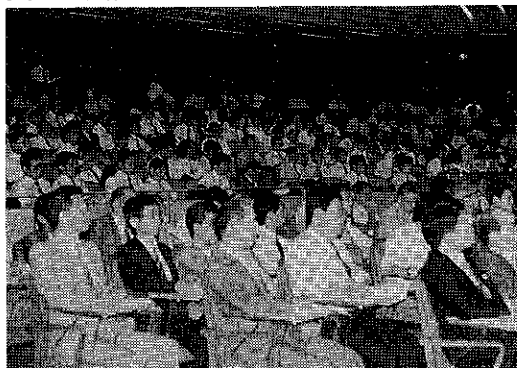
主として粉体関連機器を出展対象とする関西では初めての上記展示会が平成3年7月2日から5日までの4日間、インテックス大阪で開催されました。当社は出展会社のうちで最大規模の20小間に各種粉体機器23機種と部品、ならびに粉体処理システムのパネルなどを多数出品いたしました。会期中の当社小間への来訪者数は1,100名に達し、随所で活発な商談が進められ盛況でありました。また、特設会場ではワークショップ（製品・技術発表会）が行われ、当社からは新製品2機種を発表し好評を頂きました。

●東京証券取引所市場第二部にも上場

当社株式は、すでに平成元年6月1日より大阪証券取引所市場第二部に上場されておりますが、関係官庁ならびに東京証券取引所のご承認を得まして、平成3年8月

1日より東京証券取引所市場第二部にも上場されました。そして、この機を新たな出発点として、さらに次なるステップへ第一歩を踏み出すことになりました。

●第25回粉体工学に関する講演討論会を開催

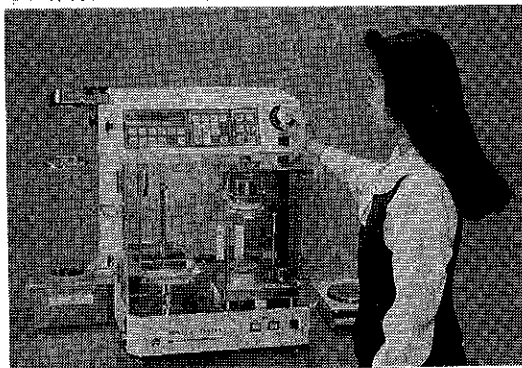


平成3年8月27日、28日の2日間、粉体技術談話会主催の上記講演討論会が大阪商工会議所国際会議場で開かれました。今回のテーマは「微粉砕の高性能化」で、講演5題と討論が行われました。また、同時に第2回ホソカワ粉体シンポジウムが「複合微粒子合成法の評価と、その応用」というテーマのもとに開かれ研究発表8件と、特別講演として東北大学・渡辺龍三教授よりメカニカルアロイングに関するお話を頂き、非常に盛り上がったシンポジウムとなりました。

●米国ビーベックス社グループを買収

平成3年10月、当社は海外統括会社、ホソカワマイクロインターナショナル・INC（ニューヨーク）を通じて、米国のビーベックス社グループを買収する基本契約を締結いたしました。同社はコンパクションマシン、乾燥機、混合機などで世界的に著名な化工機メーカーであり、当社とは昭和51年以来、乾燥機（製品名：ソリッドエアー、トーラスディスク）やPETの固相重合設備のライセンス契約を通じて長年にわたり交流を深めてきました。

●粉体特性測定装置「パウダテスト」を全面改良



平成3年10月、当社は粉体特性測定装置「パウダテスト」を22年ぶりにフルモデルチェンジさせた「PT-N型」を開発、発売いたしました。この新型はマイクロコンピュータを搭載し、操作しやすい対話型表示機能を採用、データプリントによって効率的なデータ管理ができるようにしました。さらに、外部への発じんを防止するために除じん装置を内蔵し、また旧型とのデータの整合性を損なわずに操作性、効率性の向上をはかっています。

○13回科学機器展へ出展

最新の理科学機器を一堂に集めた上記展示会が平成3年11月6日から9日までの4日間、インテックス大阪で開催されました。当社は粉体測定機、ラボ機などの標準粉体機器8機種を出品いたしました。とくに、本展示会で初めて出品された「パウダテスト PT-N型」に対する来訪者の関心は極めて高く、随所で熱心な質問が寄せられました。また、他のラボ機についても活発な商談が進められ盛況でありました。

●'91化学プラントショーへ出展



上記展示会が(社)化学工学協会、(社)日本能率協会の共催により平成3年11月6日から9日までの4日間、東京国際見本市会場で開催されました。当社は今回、全面改良された「パウダテスト PT-N型」をはじめ、当社グループのドイツ、アルピネ製品（粉碎機：カウンタージェットミル、コロプレックス）および各種乾燥システムのパネルなどを多数出品し盛況でありました。

●財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の設立

平成3年12月20日、上記財団が文部大臣より許可され設立されました。本財団は細川社長より私財10億円を寄附頂いて基本財産とし、主としてその運用資金により活動するもので、その目的は「粉体工学の基礎研究に対する助成および研究者の国際交流に対する助成等」を通じて、我が国の学術研究の発展に寄与する」ことであり、本財団の役員、評議員、選考委員は各界の著名な方々で、殊に粉体工学に関する分野では第一線でご活躍中の先生方ならびに権威者にお集まりを頂いております。

●下関市にサービスセンターを開設

九州・中国地区の営業業務およびユーザーサービス業務の強化をはかるために、当社は平成4年1月22日より九州サービスセンター（山口県下関市幸町19番6号）を開設いたしました。

●東証・大証第一部へ上場

当社株式は、このたび東京証券取引所ならびに大阪証券取引所のご指定により平成4年3月2日から東京、大阪の両証券取引所市場第一部に指定替え上場されることになりました。

“粉砕”誌投稿規定抜萃

1. 原稿の種類

1. 1 研究報告
1. 2 技術報告
1. 3 総説（解説および講義も含む）
1. 4 参考資料
1. 5 文献紹介
1. 6 随筆
1. 7 その他

2. 原稿の編集

1) 研究報告および技術報告につきましては査読委員の査読結果に従って訂正を求めることがありますので御協力下さい。

2) 原則として年1回発行します。

3) 抜刷を御希望の場合は編集事務局へ御連絡下さい。実費にてお頒けいたします。

4) 掲載済の原稿は返却いたします。

5) 掲載しました原稿に対しては若干の稿料を送らせていただきます。ただし、研究報告および技術報告は原則として抜刷100部贈呈し、稿料は支払いません。

◎連絡先

〒573 枚方市招提田近1丁目9番地

ホソカワミクロン株式会社 技術開発センター

“粉砕”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5年4月末日

原稿締切 平成4年10月末日

編集後記

*平成3年8月28日大阪商工会議所で開催された「第25回粉体工学に関する講演討論会」の講演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「微粉砕の高性能化」を採りあげ、従来より問題となっている粉砕エネルギー、効率および粉砕に伴う諸問題について幅広く講演をいただきました。このテーマに関する関心も高く、多数の参会者で広い国際会議ホールも狭く感じられる程の熱気で満ちていました。

*巻頭言で増田教授より“粒子系工学に未来がある。”と述べられていて、粉体粒子に聊かなりとも携っている編集者といいたしましても“我が意を得たり”の感が強く、明るい粒子系工学の未来の夢の実現に向けて応援してゆきたいものです。

(F. N)

“粉砕” No. 36 1992年

平成4年5月20日

印刷

平成4年5月22日

発行

編集発行責任者

鈴木昭明

発行所

ホソカワミクロン株式会社

粉体工学研究所

大阪府枚方市招提田近1丁目9

印刷所

ナニワ印刷株式会社

大阪市北区天満1丁目9-19

粉体技術連峰 の形成

- 優れた製品の
峰々
- 山麓に広がる
周辺技術の
開発



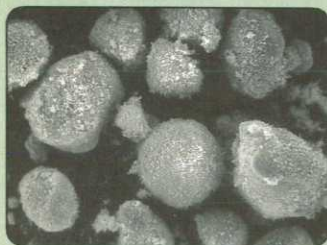
世界の粉体 技術を融合

グローバルな
ネットワーク

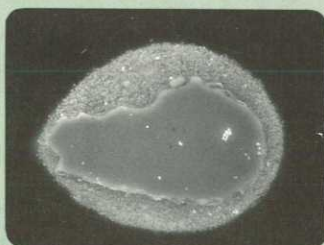
新素材の未来を拓く“メカノフュージョンシステム”

複数の異なる素材粒子に或る種の機械的エネルギーを加えてメカノケミカル的な反応を起こさせ
新しい素材を創造する技術です。

メカノフュージョン処理の応用例



粒子表面

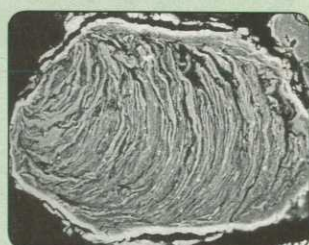


断面

金属とセラミックスとの複合粒子

母粒子：金属粒子(SUS)平均 $10\mu\text{m}$

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 〒170 (03) 3986-8661 ・FAX(03) 3986-8854
(サンシャイン60)