

新 碎

THE MICROMERITICS

No. 39 1995



ホソカワミクロン 株式会社
粉体工学研究所

【巻 頭 言】	「粉碎」誌を前にして粉碎を想う	名古屋工業大学 桑原 好孝…… (2)
【研究報告】	粒子充填体における構成粒子の 粒子径と細孔径との関係 ……………	室蘭工業大学 向井田健一…… (4) 勝又 弘治 苫小牧工業高等専門学校 平野 博人
【総 説】	機能性複合材料設計における 混合・混練・分散状態の評価と機能…	大阪府立大学 寺下敬次郎…… (12) 宮南 啓
【総 説】	メカノケミストリーと素材工学 ……………	東北大学 齋藤 文良…… (24)
【解 説】	電界・振動凝集実験に関連した 微粒子の計測技術 ……………	北海道大学 中島 耀二…… (39)
【総 説】	粉体粒子と平面間の付着力に関する研究 ……	名城大学 飯田耕太郎…… (51)
【解 説】	セラミック粉末成形における 凝集粒子の役割とその評価 ……………	名古屋工業大学 高橋 実…… (62)
【解 説】	粒子の衝突帯電機構—電荷緩和を 考慮する新しい帯電モデルについて ……………	創価大学 松山 達…… (73) 山本 英夫

＜特 集＞ 粉体プロセスのオンライン計測

粉体プロセスにおけるリアルタイム 計測技術の進歩 ……………	大阪府立大学 宮南 啓…… (83)
静電気を利用した新しい粉体流量計測法 ……	京都大学 松坂 修二…… (92) 増田 弘昭
粉体プロセス計測へのトモグラフィの応用 愛知工業大学	水野 光国…… (100)
微粒子間付着と分散操作 ……………	大阪府立大学 向坂 保雄…… (113) 遠藤 禎行
流動乾燥造粒における計測と制御の実際 ……	ホソカワミクロン㈱ 横山 豊和…… (122) 辻本 広行

【文献紹介】	メカノフュージョンの溶射用複合 材料作製への応用 ……………	ホソカワミクロン㈱ 近藤 光…… (130) 横山 豊和
【新製品紹介】	モデルチェンジした ACM パルペライザ A 型について ……………	ホソカワミクロン㈱ 技術本部…… (145)
【新製品紹介】	ホソカワ/ストット 充填計量装置 ……………	ホソカワミクロン㈱ 営業本部…… (149)

【技術紹介】	廃木材チップの異物分離除去システム ……ホソカワミクロン 技術本部	(154)
	技術開発部	
【紹介】	医薬・食品専用テストルームの紹介 ……ホソカワミクロン 技術本部	(160)
	つくば粉体技術開発センター	
【新製品紹介】	ホソカワ/ミクロン ミクロンコンパクト ホソカワミクロン 営業本部	(165)
【ニュース】	ホソカワニュース	(169)

特許一言メモ	米国産業界、特許先願主義を是認？ (No.146)	(23)
	実用新案制度は曲り角？ (No.147)	(38)
	工業所有制度シンボルマークが決定 (No.148)	(61)
	特許の異議申し立てが特許付与後に変更 (No.149)	(91)
	英語で特許出願が可能 (No.150)	(129)
	特許期間が出願から20年に統一 (No.151)	(159)

Original Reports :

- Relationship between the Sizes of Constituent Particles
and Interstices of their Packings ……K. Mukaida (4)
H. Hirano
H. Katsumata

【表紙】ホソカワ/ストット 充填計量装置，自動サンブラおよびミクロンコンパクト
(関連記事を149頁および165頁に掲載していますので御参照下さい)

「粉碎」誌を前にして 粉碎を想う



桑原好孝*
Yoshitaka Kuwahara

現在、粉体は広範な産業分野で多用されています。では、なぜ材料が粉体という形態で多用されているのでしょうか。単純に云えば、それは材料を粉体によって利用し易くなる場合が多いからに外なりません。即ち、粉体は、粉体であること自体が一つの機能を有していると言うことにもなります。そして、ここに“粉体を創る”という必然性が在ると思うのです。

粉体を製造する手段としては、現在では多種多様な方法が検討されていますが、操作性あるいは処理量に基づく経済性の面から粉碎操作に依る方法が主流を占めています。おそらく、この地位はこれからも持続することでしょう。本誌は粉体工学全般にわたる分野を包括した学術誌なのですが、でも何故か誌名は「粉碎」となっています。残念ながら、私の手元に本誌の創刊号がありませんので、その誌名の意とするところは分からないのだけども、“粉碎が粉体処理操作の根幹を担ってるのだ”という自負心が本誌創刊当時の細川鉄工所にあったのではないかと、私の願望をも込めて想像しています。

さて、その粉体処理の根幹を担うであろうと思いこんでいる“粉碎”について少し述べてみたいと思います。Bond が自ら粉碎エネルギーの第三法則と称した、かの有名な粉碎理論を発表したのが1955年です。この実用性の極めて高い半経験的な粉碎理論が粉碎工学に与えたインパクトの大きさは、ここで改めて述べるまでもありません。その後1960年代に入ると、粉碎速度論の研究が展開されるようになりました。この粉碎速度論は、それまではそれぞれ独立して扱われてきた粉碎粒度分布則と粉碎エネルギー則とを結合させた理論であり、これを契機として粉碎の研究は学問的にも大きな進展が図られることになりました。

逆算しますと「粉碎」誌が創刊されたのは1957年とい

* 通商産業省工業技術院 名古屋工業技術研究所 構造プロセス部長

うことになります。即ち、本誌創刊当初は粉碎の研究が大きく進展した時期に一致します。当然のことながら、その当時の本誌には、この分野の報告が多くを占めていました。私は1965年頃から粉碎の研究に携わるようになりました。もう30年もこの領域に漂っていることになります。研究に着手した時から、当時の先輩の手元に送られてきた「粉碎」誌をいつも読ませて貰いました。そこには、他の学会誌で精力的に発表されていた先生方が、学会誌より生データに近いところまで掘り下げて広く議論され、解説されていて、初心者私には非常に分かり易く、大変勉強になったことを覚えています。また、先生方が軽快なテンポで記述された随筆などに接し、そこからも色々な考え方を学ぶことができ、高名な先生を身近に感じたことを、今でも懐かしく思い出します。

通説として、粉碎機に投入した全エネルギーの中で、実際に粉碎に消費されるエネルギーは1%以下であると言われています。この値が本当かどうか明確ではありませんが、何れにせよ粉碎機のエネルギー効率が極めて低いことは確かでしょう。エネルギー効率の改善を図り経済性の向上を追及するのは工学として宿命的な課題であります。この意味で、Bond 理論に立脚した粉碎エネルギー則に関わる研究は、現在でも脈々として継続されており、依然として重要視されています。

ただ、以上のことを十分に認識した上で敢えて述べさせて貰えば、材料を粉体にするに必然性があるのなら、粉碎機によって粉体の形態に加工・製造できること

がポイントであるはずですが、ここでは、粉碎によってどこまで細かくできるのか、粒度分布を如何にコントロールできるのかというのが主な課題であり、粉碎エネルギー効率は副次的な課題になるのではないのでしょうか。場合によっては“エネルギー効率が低くて何が悪い”という開き直りがあっても良いのではないのでしょうか。無駄が結果的には良い結論を出すこともあると思うのです。

素材開発は産業技術発展のための根幹として常に関心が寄せられているテーマですが、特に1980年代当初に沸き起こったセラミックスならびに粉末冶金を主とする材料開発のブームは、現在に至ってもその衰えを感じさせません。勿論、粉碎操作は微粒子創製・処理技術としてここでも重要な操作と捉えられていて、粉碎によって製造された粉体の微細化、高純度化、粒子形態制御、組織・組成均質化に関心が寄せられています。素材開発は多種多様な組成の材料系がその対象になるわけで、一意的に粉碎機内を強力な応力場に設計してしまうことには疑問を持ちます。対象とする材料系を知り、時としてマイルドな応力場に制御できる、そういった粉碎機を設計することが必要になるのではないのでしょうか。無論これは、材料屋と一体となって研究すべきことだと思います。

「粉碎」誌を前にして、思いつくまま粉碎に関わる私の想いを述べさせて頂いた。まとまりのない文章を、39号まで継続して刊行されている、歴史ある本誌の冒頭に寄せたことを最後にお詫び申し上げる次第です。

粒子充填体における構成粒子の粒子径と細孔径との関係

Relationship between the Sizes of Constituent Particles and Interstices of their Packings

向井田健一* 平野 博人** 勝又 弘治*
Kenichi Mukaida Hiroto Hirano Hiroharu Katsumata

Abstract

Several uni-size glass beads with different size ($33\sim 200\mu\text{m}$) were randomly packed with tapping in shapes of uni-component beads and bi-component beads into a small glass vessel newly devised (7.5mm-i. d.; 27mm-high). These uni-and bi-component packing samples were measured by a mercury porosimeter (Aminco, 60,000psi) with a specially designed Penetrometer convenient for the measurement in low pressure range. From the data obtained, the followings were found: (1) the size of the pores in the uni-component packings is proportional to the size of the particles packed, and the packing structure is thought to be resemble to orthorhombic regular packing because the measured porosity is 0.39 and the size mercury intrudes is coincided with the interstice of square arrangement which is included in the orthorhombic packing. The modal pore diameter (a_m) was formulated due to the diameter of constituent particles (d): $a_m=0.441d$ or $a_m=0.274d$.

(2) The representative diameter of the pores including in the bi-component packings varies with both of the size ratio and the composition ratio of the smaller to the larger particles. The pore diameters decreased with small particle ratio in the bi-component packings to settle at the ratio 0.25, followed by almost a constant up to the ratio 1. In these cases the pore size distribution curves were a monomodal and sometimes bi-modal. If the interstices among the larger particles are filled up by the smaller particles, the representative pore diameter becomes just only an interstices forming among smaller particles.

1. 緒 言

単一の粒子径, または, 複数の粒子径の粒子をランダムに充填することによってどのような粒子

間隙が生み出されるであろうか。このことはとりわけ触媒, 吸着剤, 半透膜, ある種のセラミックス等の多孔質材料の設計に重要な問題となる。充填構造体の粒子間隙は, 粒子径およびその分布, 配列, 粒子形状等に関連し, さらに, 充填に際して比較的大粒子系(重力支配・非凝集系)と微粒子系(非重力支配系・凝集系), あるいはこれらの中間領域の粒子系(重力支配・凝集系)とでは異なる様相を呈するものと予想される。

粒子の充填に関する研究は, 充填密度, 空隙率, 構成粒子径の均一・不均一等は充填系における配

* 室蘭工業大学工学部材料物性工学科
(室蘭市水元町27-1)

Tel (0143) 47-3214 (直)

** 苫小牧工業高等専門学校物質工学科
(苫小牧市錦岡443番地)

Tel (0144) 67-0211 (代)

Table 1 Average Particle Diameter, Standard Deviation, Sieve Openings (U/L), and Sieving Method for Preparation of Uni-size Glass Beads (GB-1 Series)

Specimen	Ave. Particle* Diameter	Standard* Deviation	Sieve Open'g Upper/Lower	Sieving Method
GB1-1	200 μm	5.3 μm	246/208 μm	Std. Sieving (JIS)
GB1-2	143	5.9	124/104	Std. Sieving (JIS)
GB1-3	89	5.6	88/74	Std. Sieving (JIS)
GB1-4	45	4.8	50/43	Wet Ultra Sound MS
GB1-5	33	3.7	38/25	Wet Ultra Sound MS

* Feret's diameter (under an optical microscope, 110~250 particles were measured)
The standard deviations were calculated from the diameters measured.

Table 2 The combination of particles, the size ratio, the mixed fraction of the smaller particles for the preparation of the bi-component packings

Specimen	Combination	Size ratios		Mixed fraction of smaller particles
		Mesh	----	
GB2-1	GB1-2/GB1-1	143/200	0.715	0.25
GB2-2	GB1-3/GB1-1	45/200	0.225	0.10
GB2-3	GB1-5/GB1-1	33/200	0.165	0.20
GB2-4	GB1-5/GB1-1	33/200	0.165	0.50
GB2-5	GB1-5/GB1-1	33/200	0.165	0.75

位数への影響因子としてなされてきた。しかしながら、構成粒子の粒子径とその間隙寸法である細孔径との関係についてはこれまでにほとんど報告されていない。

本報告では、実際の沈殿粒子あるいはゲル一次粒子などと比べて比較的大粒子と見て良い重力支配・非凝集系と考えられるガラスビーズの充填体試料（ガラスビーズの同径および異径の二系列充填体）を調製し、これらの中に形成される細孔の直径およびその分布を水銀ポロシメトリーにより精度良く測定する経験¹⁾を活かして測定し、充填体の構成粒子の直径に対してこれら細孔特性との相関関係が得られたので報告する。

2. 実験

2.1 試料

粒子密度 $2.52/\text{gcm}^{-3}$ で広い分布幅を持つ微細ガラス粒子（東芝バロティーニ製）を標準篩法お

よび湿式超音波マイクロシープ法を用いて分級し、狭い粒子径幅を持つ5種の分級試料を作成した。各分級試料からの110~250個の粒子を光学顕微鏡下で無作為に選択し、それらの粒子径を一定方向に計測し、平均粒子径（Feret径）およびその標準偏差（S.D.）を求めた。それらをまとめてTable 1に示す。各分級試料の単成分充填による成型体を単成分系試料（以下、“GB 1”と記す）、平均粒子径の異なる二種類の分級試料を組み合わせさせて混合充填して得られる成型体を二成分系試料（以下GB 2）とし、これら二つの系列の成型体試料を調製した。二成分系試料（GB 2）は試料GB 1-1に他のGB 1試料を配分させて成型体とした。二成分系試料の調製条件をTable 2に示す。

全ての成型体試料は円筒形ガラス容器（内径7.5 mm、深さ27mm）にタッピングにより充填されたものである。充填体の上表面に直径7.5mmの円板状に切り抜いた325meshの真鍮網（Tyler目開き43 μm ）を蓋として二枚重ねてかぶせ、さらにこの

二枚の真鍮網をリン青銅の針金でできたりテイナーで固定した。真鍮網を二枚重ねることにより目開き $43\mu\text{m}$ よりも小さい $33\mu\text{m}$ の粒子の流失を防ぎ、網蓋寸法が充填体細孔入口より大きいため誤って網蓋径を測定してしまう過誤を犯さないこと、水銀ポロシメトリー測定中に起こるかもしれない試料充填構造の変化を極力防ぐようにした。

2.2 水銀ポロシメトリー

使用した水銀ポロシメーターは細孔直径が 3nm から数 $100\mu\text{m}$ までの5桁オーダーの幅の広い細孔径分布の測定を可能とするAminco社60,000 PSI, 5-7125BE型である。本研究で取り扱う試料の細孔径分布を測定するのに必要な測定範囲は $5\mu\text{m}$ から $150\mu\text{m}$ までである。従って、この範囲を測定するのに必要な正味の圧入圧力は 134kPa から 4.2kPa までに対応し、精度良く測定するには多少の工夫が必要になる。本研究では、大気圧より低圧の領域で水銀圧入圧力と水銀圧入体積の読み取り精度を向上させるため、Fig. 1に示すようなガス加圧方式で圧入水銀体積直読可能なFilling Deviceを考察した。このDeviceは透明プラスチック円筒容器に、(1)円筒内圧測定用水銀マノメーター、(2)加圧用 N_2 ガス入口、(3)最初の排気用真空ポンプが取り付けられ、円筒内部は、(4)容器底部が水銀溜めで、(5)Amino社製ペネトロメーター（ガラス製。上部に測定試料充填部、および、下部に圧入により水銀下端面の移動を直読するための体積目盛りが刻まれている毛管部からなる。計測体積 0.2ml 、最小目盛 0.002ml ）を支持するガイドとペネトロメーターの昇降装置（図では省略。水銀表面とペネトロメーター下端との離合操作に用いる）がある。測定にあたっては、先ず、ペネトロメーター試料充填部に秤量した前記の充填体試料を設置し、ペネトロメーター下端を水銀から離れた状態で 0.05mmHg まで真空排気する。ここで、水銀表面にペネトロメーター下端を 3mm 程度浸漬し、水銀マノメーターを見ながら N_2 ガスを導入すると、水銀が試料充填部まで上昇、試料全体が水銀に包まれる。水銀が試料表面のどこまで接近しているかを外側から肉眼で判別することは出来ないで、ホルダーの上端面まで水銀が上昇したとき加圧を止める。このときの圧

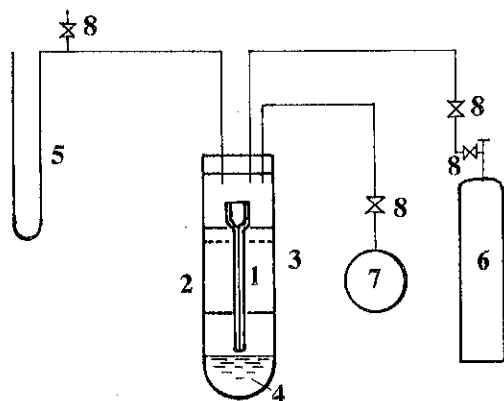


Fig. 1 Mercury filling and intrusion measuring devices. 1: Penetrorometer, 2: Pressurizing vessel, 3: Penetrorometer supporter, 4: Mercury, 5: Mercury manometer, 6: N_2 cylinder, 7: Rotary vacuum pump, 8: Valves

をマノメーターで確認しておき、以降の測定においてもこの圧力にそろえて測定する。この後ペネトロメーターの脚部を水銀表面から離し、この後のマノメーターの水銀柱高さ H_a から内圧 P_a を読み取り、ペネトロメーターの脚部の水銀柱端面の位置（体積目盛）から圧入体積 V を知る。実際に試料表面に働く圧力 P_s は、内圧 P_a からペネトロメーターの脚部全長 H_p から求めた静圧 P_p を差し引かなくてはならない。

$$P_s = P_a - P_p [\text{Pa}] \quad (1)$$

以後、窒素ガス導入による内圧の増加幅を小刻みに増やして、水銀柱下端面の位置を直読しながら式(1)により P_s を求め、これと対応させて水銀圧入体積 V を求めて行く。さらに、表面圧 P_s はWashburn's eqn²⁾によって、侵入可能な細孔直径 a と関係付けられている。

$$P_s a = -4\gamma \cos \theta \quad (2)$$

ここに、 γ と θ は固体試料と水銀の間の表面張力と接触角であり、 $0.485 [\text{N/m}]$ および $130 [\text{deg}]$ の値が提示されている³⁾。従って、式(2)は次のように書き換えられる。

$$P_s a = 0.6235 [P a \text{ m}] \quad (3)$$

これらの関係から、ガラスビーズ充填体の内部に形成される細孔の寸法 a と積算細孔体積 V が測定される。

3. 結果と考察

3.1 単成分系充填体 (GB 1) の細孔構造

用いるガラスビーズの粒子径が単一 (GB 1 系) であれば, その充填体の細孔径は単峰分布を持つであろうと予想される. GB 1 系 5 個の試料の積分型細孔径分布を Fig. 2 に示す. Fig. 2 から全ての曲線は非常に尖鋭であり, 各々は横軸の異なる位置で立ち上がっている. これは構成粒子の粒子径の違いに対応している. また, 各試料の全細孔容積はほぼ等しく 0.24 から 0.26 [cm³/g] の間にあった. 充填体の質量, 体積, 密度の関係は Table 3 に示される. Table 3 の関係を数式で表わし, 空間率と細孔容積との関係を求める.

構成粒子の密度 ρ_s と充填体の密度 ρ_t は

$$\rho_s = \frac{m}{V_s} \quad (4)$$

および

$$\rho_t = \frac{m}{V_t} \quad (5)$$

のように表され, 同様に空間率 ε は

$$\varepsilon = \frac{V_i}{V_t} = \frac{V_t - V_s}{V_t} = 1 - \frac{V_s}{V_t} \quad (6)$$

これは式(4), (5)を用いて次のように表わせる.

$$1 - \frac{V_s}{V_t} = 1 - \frac{m}{V_t} \cdot \frac{V_s}{m} = 1 - \frac{\rho_t}{\rho_s} \quad (7)$$

また, 単位質量あたりの細孔容積すなわち細孔比容積 V_{pm} は, 式(4), (6)を用いて,

$$V_{pm} = \frac{V_i}{m} = \frac{V_t}{\rho_s V_s} = \frac{1}{\rho_s} \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (8)$$

のように表わせる.

水銀ポロシメトリーによって, ρ_s , ρ_t , V_t の諸量は測定可能である. 従って我々は多孔質試料に

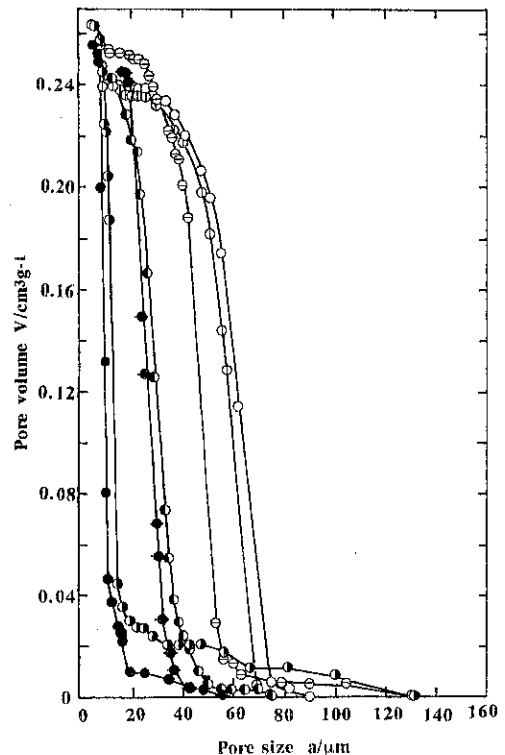


Fig. 2 Cumulative pore size distributions of the GB-1 packings. Key for particle diameter as ○ : 200 μm, ⊙ : 161, ⊖ : 143, ● : 96, ⊖ : 89, ⊙ : 45, and ● : 33.

特有な充填構造の代表特性値である空間率を求めることができる. GB-1 系多孔質試料に対して求められた空間率を Table 4 に示す. その平均値は 0.396 であり, 標準偏差は 0.023 で斜方格子の理論値 (0.3954) に極めて近い値を示した. 実際の粒子の充填に関して, Marcræ and Gray⁴⁾ は, 異なる密度, 異なる形状を有する粒体を充填したときの空間率は, 充填方法がタッピング無しで, 単に

Table. 3 Balances of solid mass, volume, density of the particle packings

	Constituent particles	Interstices	Packing body
Mass	m	0	m
Volume	V_s	V_i	$V_t = V_s + V_i$
Density	ρ_s	0	ρ_t

(Subscripts) s: solid, i: interstice, t: total

Table. 4 Characteristics of Pore Structures (GB-1 and GB-2 Systems)

Particle Diameter	Mass Ratio of Small Particles to Large Ones	Porosity	Modal Pore Diameter
d	ϕ	ε	a_m
GB-1 (One Component) System			
200	—	0.376	62.5
200	—	0.380	55.5
200	—	0.342	67.7
200	—	0.412	57.8
200	—	0.384	60.6
143	—	0.410	42.7
143	—	0.393	43.3
143	—	0.393	42.5
89	—	0.427	25.2
89	—	0.422	26.1
33	—	0.391	10.1
33	—	0.423	10.8
33	—	0.398	10.7
GB-2 (Two Components) System			
143-200	0.25	0.391	54.8
143-200	0.25	0.384	52.1
47-200	0.10	0.382	47.6
47-200	0.10	0.338	47.4
33-200	0.20	0.290	16.3
33-200	0.20	0.306	16.2
33-200	0.50	0.312	10.3
33-200	0.50	0.332	11.7
33-200	0.50	0.320	11.4
33-200	0.75	0.347	10.6
33-200	0.75	0.366	10.9

ある高さから無作為に流し込む方法であるにも係わらず、0.39から0.41の狭い範囲に収まることを報告している。

3.2 正規充填体の細孔内への水銀圧入

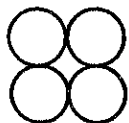
六個の球形粒子によって形成される斜方充填体は **Fig. 3** に示すような二つの型の入口を有し、これらは中央の空隙に通じている。この斜方充填体の入口の内、タイプ1は三つあり、この入口を作るのに4個の粒子が正方配列している (**Fig. 3 (a)**)。もう一つの入口はタイプ2で、この充填体内には二つある。 **Fig. 3 (b)** に示されるように正三角形配列で同径の三個の球形粒子によって形成される最も狭い入口となる。

粒子充填が立方格子配列であるならば、粒子間

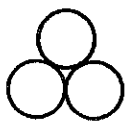
隙入口はタイプ1のみ、斜方格子配列であるならば、入口はタイプ1と2の両方を持つ。水銀圧入ポロシメトリーにおいては、水銀の圧入圧力と侵入孔径とは反比例するので、二つの入口を持つ場合、タイプ1の入口から中央の空隙に侵入した後、タイプ2の入口の狭隘部に侵入するという二段過程で充填を完了する。六個の球形粒子によって形成された斜方充填体を例にとり、その圧入初期における水銀流入先端面を想像してみるならば、試料全体が水銀により外部包絡面で覆われた後、徐々に加圧されて、まづ、四個の粒子で出来たタイプ1の入口の内部へと水銀面は平面から徐々に突出した面に変化していく。そして、水銀の突出面は四個の球形粒子の囲む内接円の直径をもった先端半球状の棒状水銀柱となって侵入し、中央の



Orthorhombic packing



(a) Square array



(b) triangular array

Fig. 3 Illustration of orthorhombic packing, and two types of pore mouths. (a) Square array, (b) triangular array.

空孔を満たす。ここで取り上げた六球充填体ではタイプ1の入口が三個あるが、同じサイズでも、置かれた位置の違いからかかる静圧に差が出るため、同時に侵入せず、低部に位置する入口が先に侵入される。さらに、Fig. 1で示したようなペネトrometerの試料室では仕込み試料の位置（高さ）の違いで働く静圧が異なり、そのため低い位置の入口から侵入が開始する。このような水銀侵入に関与する諸現象には、水銀および試料物質の組合せで決まる界面物性（表面張力、ぬれ性、接触角）が係わってくる。水銀先端の直径 a_m は入口の内接円直径として考え、 a_m を細孔直径、 d を構成粒子直径とすると、

$$a_{m1} = 0.441d \quad (9)$$

$$a_{m2} = 0.155d \quad (10)$$

ここに、 a_{m1} はタイプ1（四球間）の、 a_{m2} はタイプ2（三球間）の細孔直径である。Fig. 4は、GB-1系の細孔径分布曲線からの平均細孔径モード値を示している。Fig. 4からわかるように、これらの値は横軸の構成粒子径と比較的良好な直線性を示している。しかしここで四球間の内接円直径という幾何学的直径ではなく、水理学的直径（ $4 \times$ 濡れ断面積/濡れ周辺長）の関係を式(9-1)として

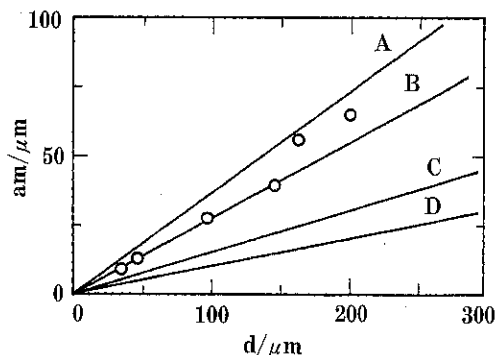


Fig. 4 Fitting data to assuming equations to decide the pore mouth array. Lines of A, B, C and D correspond with $a_{m1} = 0.441d$, $a_{m1} = 0.274d$, $a_{m2} = 0.155d$, $a_{m2} = 0.103d$, respectively. Each equation has a different constant, which are assumed a_m as an inscribed circle in the square array, a hydraulic diameter within the square array, an inscribed circle in the triangular array, and a hydraulic diameter within the triangular array, respectively.

$$a_{m1} = 0.274d \quad (9-1)$$

比較してみる。式(9-1)は式(9)より測定値と特に粒子径の小さい側に良く一致することがわかる。

Fig. 4はまた式(10)よりも式(9)、さらに式(9-1)の方が良いことがわかる。図にはタイプ2に対しても水理学的直径の関係を加えてある。結論するならば、四球間の細孔入口であるタイプ1に良く近似するが、さらに、その表現の仕方によっても多少の差が生ずることがわかった。このことから、均一粒子系、非凝集性粒子充填体の細孔代表径は、構成粒子を基準にして式(9)および、式(9-1)によって表式化された。

3.3 異径二成分粒子系充填体（GB-2系）の細孔径分布

異径二成分混合粒子の充填体については、古くから、Westman and Hugill⁵⁾及び McGeary⁶⁾によって実験結果が報告されている。また、大内山ら⁷⁾は異なる粒子径を持つ三成分粒子混合体に対する粒子径比、混合割合などから充填密度または空間率を表す理論式を提出し、他の実験者の結果との照合を行って理論の正しさを示している。

いま、もし大きい方の粒子（密度 ρ_L ）がある容

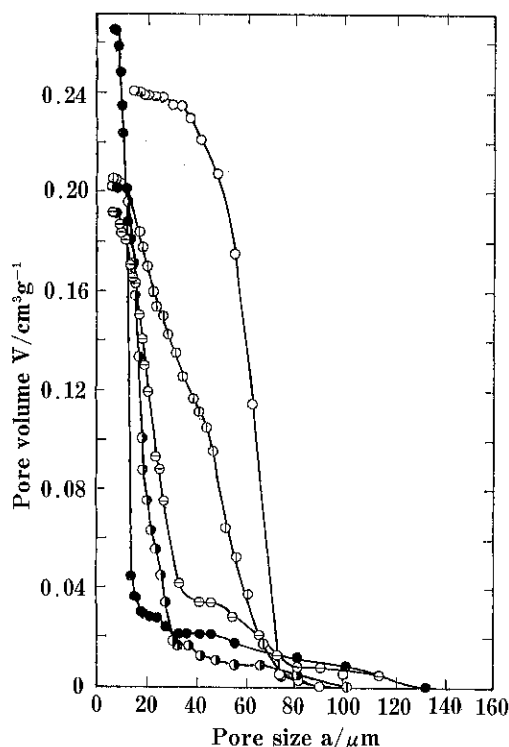


Fig. 5 Cumulative pore size distributions as the example for the packings 45-200 μm (GB-2) as a parameter of mass ratio ϕ and for the packing GB-1 at $\phi=0$ and 1. Key for mass ratio as $\bigcirc$: 0, $\bullet$: 0.25, $\bigcirc$: 0.5, $\ominus$: 0.80 and $\bullet$: 1.0.

器に充填されたときに示す空間率が ε_L で表されるならば、その大きい方の粒子の間にできる空隙が小さい粒子 (密度 ρ_s) で空隙 ε_s をもって満たされるならば、充填体全体の単位体積あたり的大粒子質量 m_L を表す式は、

$$m_L = (1 - \varepsilon_L) \rho_L \quad (11)$$

そして小さい方の粒子質量 m_s は、

$$m_s = (1 - \varepsilon_s) \rho_s \quad (12)$$

さらに大きい方の粒子の質量分率 z_L は、

$$z_L = \frac{m_L}{m_s + m_L} = \frac{(1 - \varepsilon_L) \rho_L}{\varepsilon_s (1 - \varepsilon_s) \rho_s + (1 - \varepsilon_L) \rho_L} \quad (13)$$

で表され、本実験に当てはめるならば、 $\rho_L = \rho_s$ であり $\varepsilon_L = \varepsilon_s = \varepsilon$ であるから、 z_L は次式のように簡略化される。

$$z_L = \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad (14)$$

従って、GB-1 系で実験結果が $\varepsilon = 0.4$ であったか

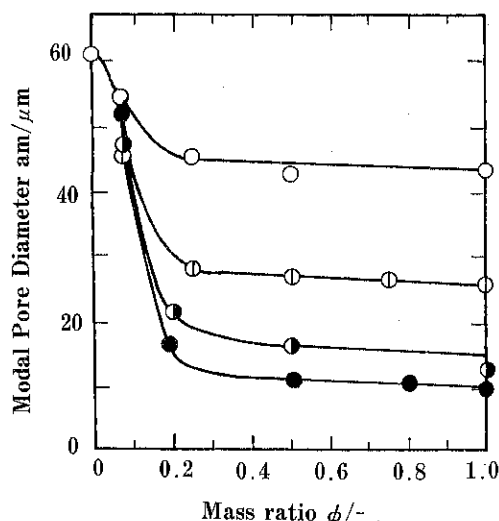


Fig. 6 Variation of modal pore diameter a_m with mass ratio ϕ as a parameter of size ratio ϕ for GB-2 except the GB-1 at $\phi=0$ and 1. Key for size ratio ϕ as $\bigcirc$: 0.714, $\bigcirc$: 0.455, $\bullet$: 0.227, $\bullet$: 0.164.

ら、 z_L はおよそ 0.71 に等しくなる。

異なる粒径をもつ二成分粒子系 (GB-2) については、図 5 に例示するように積分型細孔径分布曲線は Fig. 2 の GB-1 系のそれより緩慢であることがわかる。これらの結果から、代表細孔径であるモード値 a_m は GB-2 系において積分型細孔径分布曲線の最大微分値として求められる。

GB-2 系においては、大粒径 (200 μm に固定) に対する小粒径の比と大粒子の質量または体積に対する小粒子の質量または体積の比 ϕ である組成比が細孔構造の解析に考慮されるべきであると考えられる。

Fig. 6 は GB-2 系のパラメーターとして粒子径の比 ϕ をとり、組成比 ϕ に対して代表細孔径 a_m の変化をプロットした結果を示す。Fig. 6 からこれら二成分系について容易に理解できることは、代表細孔径 a_m は ϕ 値が 0.25 程度まで増大すると急激に減小し一定に落ちつくことである。 ϕ 値が 0 すなわち大粒子 (200 μm) のみ、および、 ϕ 値が 1 すなわち小さい方の粒子のみ、のときの代表細孔径 a_m は GB-1 系のそれと同じ値である。十分に小さい粒子は大粒子間の空隙に侵入することが出来る。結局、そのような小粒子が入る

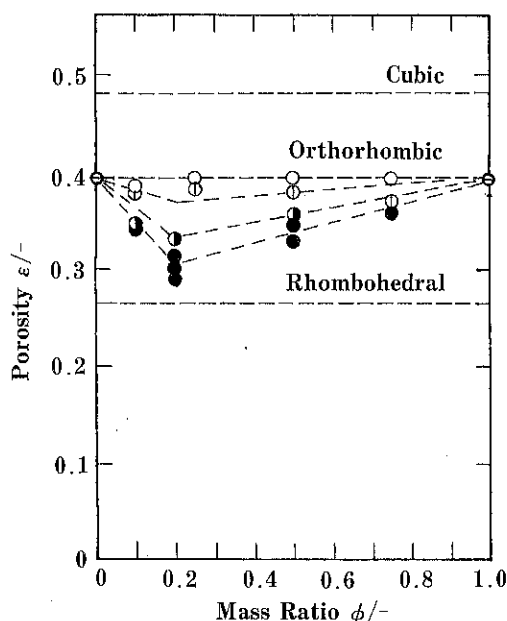


Fig. 7 Porosity ε vs. mass ratio ϕ as a parameter of size ratio ϕ . Key for mass ratio ϕ as ○: 0.714, ⊙: 0.455, ◐: 0.227, ●: 0.164.

ことによって大きい隙間は無くなり、小粒子が無い場合は大きい隙間はそのまま残る。

このような相関性に関して、Westman⁹⁾は粒子充填体の比容と組成に関して定量的な関係を確立した。要は、小さい粒子が大粒子間隙に入ることが出来ない場合は直線関係であり、入ることが出来ればV字型になる。V字型の変化は粒径比が0.14以下のとき明瞭になるとされている⁹⁾。本研究においては、最大粒径比が0.164(=33/200 $\mu\text{m}/\mu\text{m}$)までであったので、この点について明らかにすることが出来なかった。得られた結果では Fig. 7 に見られるように粒径比0.164のときほぼV字型の結果が得られた。そして最小値は小粒子組成が0.25に近い所において見られ、Westmanの理論と良い一致を示した。

4. 結 論

一成分均一粒子系の充填体多孔質粒子は尖鋭な単峰性細孔径分布を有し、不規則充填構造である

にも係わらず、斜方格子結晶に近似した空間率を有すること、水銀の細孔内流入特性を反映して平均細孔径は斜方格子の中に存在する正方四球間の隙隙入口に相当するものとなった。同様に斜方充填構造内にもう一つ存在する三球間隙からの水銀侵入は微量と考えられた。代表細孔径は構成粒子径に比例し、式(9)または式(9-1)で表されることがわかった。

一方、二成分異径混合粒子系の充填体は、大、小粒子の混合組成ならびに粒子径比によって、単峰性及び双峰性の細孔径分布を示し、代表細孔径は小粒子混合組成に対し大粒子側で最大であり、小粒子混合組成が0.25付近で一定値を与えること、小粒子混合組成がこの値から1までわずかに変化するのみであった。この間の代表細孔径はGB-1系のそれと同じ値であった。また、空間率の二成分異径粒子質量比に対する変化は、Westmanの結果とほぼ一致し、ここに用いた粒子系は重力支配・非凝集系であると考えてよいことが裏付けられた。

引用文献

- 1) K. Mukaida, Powder Technol., **29**, No. 1, pp. 99~107 (1981).
- 2) E. W. Washburn, Proc. Natl. Acad. Sci., **7**, pp. 115 (1921).
- 3) H. M. Rootare, J. Spencer, Powder Technol., **6**, pp. 17 (1972); H. M. Rootare, J. Phys. Chem., **71**, pp. 2733 (1967).
- 4) J. C. Marrae, W. A. Gray, Brit. J. Appl. Phys., **12**, pp. 164~162 (1961).
- 5) A. E. R. Westman, H. R. Hugill, J. Am. Cer. Soc., **13**, pp. 767 (1930).
- 6) R. K. McGeary, J. Am. Cer. Soc., **44**, pp. 513 (1961).
- 7) 大山内ら, 粉体工学会誌, **23**, pp. 839 (1986).
- 8) A. E. Westman, J. Am. Cer. Soc., Vol. **19**, pp. 127 (1936).

機能性複合材料設計における 混合・混練・分散状態の評価と機能

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

1. 緒言

混合・混練・分散プロセスなどにより、粒子設計や新素材ならびに機能性複合材料の研究や開発が盛んに行われている。これは単体の粉体では得られない機能を、複数の粉体を混合・混練・分散などの操作で複合化することによって引き出そうとするものである。このことから、設計される複合材料の機能は、対象物質の分散状態などにより決定付けられる場合が多いと考えられる。

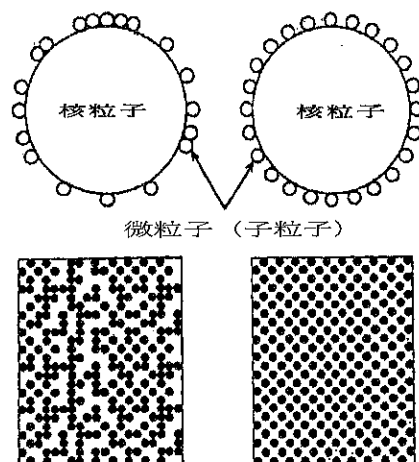
Table 1 に筆者らが混合・混練・分散などのプロセスより設計した機能性複合材料を示す。複合材料の設計は、磁気（ビデオ）テープ、電子写真用トナー、導電性樹脂、医薬品（顆粒、細粒）、セラミックスおよび生分解性プラスチックなどの広範囲にわたっている。

ここでは、基材（核粒子）に微粒子および繊維状フィラーを混合・混練して機能性複合材料を設計し、微粒子や繊維状フィラーの分散状態の評価を行うとともに、混合・混練・分散状態と複合材料としての機能との関係を調べた筆者らの成果を紹介する。

2. 混合・分散状態の評価

2.1 精密微細混合とモデル

混合操作による粒子設計あるいは複合化とその評価の考え方は、ランダムな混合状態すなわち「統計的な均質性—不規則混合」よりむしろ均質な混合状態である「精密微細混合—規則混合」に移行しつつある。従来の粉粒体混合においては、主に複数の組成の粒子を統計的にランダム状態にし一様に均質にする、いわゆる「不規則混合—ランダムな均質性」であった（Fig. 1 (a)）。これに対して、精密微細混合では「規則混合—制御された均質性」（Fig. 1 (b)）である。当然のことながら、精密微細混合を行うには、新しい思考に基づく混合機の



(a) 「統計的均一性—不規則混合」 (b) 「精密微細混合—規則混合」

Fig. 1 混合・分散のモデル

* 大阪府立大学工学部化学工学科
(〒591 堺市学園町1-1)
Tel. (0722) 52-1161 (EX. 3327)

Table 1 混合・混練・分散操作などによる機能性複合材料の設計とその評価法

製 品	主 な 原 料	主 操 作	評 価 例	文 献
磁気テープ (ビデオテープ)	酸化鉄, アルミナ, カーボンブラック, 溶剤	連続混練 湿式分散	トルク計—攪拌トルク 光沢度計—磁性層の光沢度 XMA—元素の変動係数 磁気特性—SN比、角型比	1-3
	メタル粒子, 溶剤, カーボンブラック, 表面改良剤	連続混練 湿式分散	熱測定装置—湿潤熱 電力計—分散エネルギー STM—磁性層の表面形状 磁気特性—保持力、角型比	4-8
電子写真用トナー (粉砕法)	熱可塑性樹脂 帯電制御剤 カーボンブラック	混合 連続連練	画像解析—分散度, 凝集体個数 帯電量分布, 逆極性比率 荷電制御剤の濃度 滞留時間測定	9-12
電子写真用トナー (被覆法)	樹脂粒子 カーボンブラック 帯電制御剤	乾式コーティング	摩擦帯電性—最大帯電量, 帯電量 色彩色差計—明度測定 電力計—分散エネルギー	13-14
導電性樹脂 (混練法)	樹脂, ステンレス 繊維, メタライズド ガラス繊維	連続混練 定量供給	抵抗計—体積固有抵抗値 画像解析—分散度 トルク計—剪断力 平均滞留時間, 配位数, 繊維長, 原料の供給速度の制御	15-28
導電性粒子 (被覆法)	樹脂粒子 導電性微粉末 (Ni, Cu, Ag)	乾式コーティング	抵抗計—体積固有抵抗値 EDX—着目粒子の変動係数度 色彩色差計—明度測定 SEM—分散状態の観察	29-30
医薬品 (顆粒, 細粒)	乳糖, コーンスター チ, 結晶セルロース 主薬	攪拌造粒 転動流動層	電力計—消費電力の測定, 変動量 消費電力のFFT解析 見掛け密度, 形状, 粒径分布 減圧下—見掛け密度, 溶出 水分制御—品質管理	31-36
フィラー充填型 生分解性樹脂	樹脂 コーンスターチ	連続混練	画像解析—分散度, 分解性 引張り試験—引張り強度 伸び率	42
セラミックス	アルミナ ジルコニア 結合剤	スプレー ドライ	EDX—面分析—変動係数 粉体の流動性 曲げ試験—強度, 硬度計—硬度	37-38
封止剤	エポキシ樹脂 フェノール樹脂 シリカ微粒子	連続混練	スパイラルフロー試験—流動性 曲げ強度, 線熱膨張係数 画像解析—分散度	43

開発,あるいは混合操作とその解析に一工夫が必要である。さらに混合状態の評価にも従来と異なった考えを導入しなければならない。すなわち,これまでのように粉体層⁴¹⁾を対象とするのではなく,1個の粒子に注目した混合状態の評価法を検

討することが重要課題となってきた。

2.2 微粒子コーティングおよび混合状態の評価

粒子設計および複合化された1個の核粒子(基

材)表面上における子粒子の混合・分散状態の評価は、SEM 観察やエネルギー分散型X線分光器(EDX)ならびにX線マイクロアナライザー(XMA)の測定結果などに基づいて行われているようである。このEDX および XMA においても、単に面分析像のみに注目して、評価されていると言っても過言ではない。したがって、混合・分散状態の評価は視覚的であり、定量化が不十分である。

複合粒子表面上に分散している子粒子の混合・分散状態を定量的に評価する方法として、1) 元素分析による着目粒子の変動係数、2) 画像解析による分散度の算出、3) 相対特性X線強度の変動係数により検討した。ここではこれらの結果を述べる。

a) 元素分析による着目粒子の変動係数³⁰⁾

粒子設計あるいは複合化された粒子そのものの混合状態を評価するには、当然のことながら、先述のように1個の粒子に着目しなければならない。この場合、「精密微細混合」と「ランダム均質性」の考察を試みる。

絶縁体の樹脂(PMMA 粒子50 μ m)に対して、各種の導電性微粉体(例えば0.02、0.5 μ m)の乾式コーティングをメカノフュージョンシステム³⁰⁾

(Fig. 2)にて行うことにより、導電性粒子を設計した、核粒子(PMMA)表面上にコーティングされた導電性微粒子の分散状態を数値的に表現す

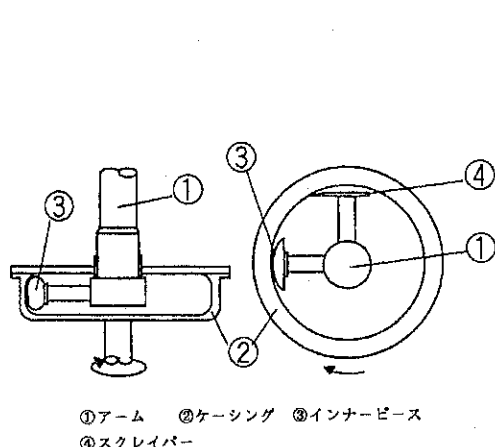


Fig. 2 メカノフュージョンシステム(オングミル)の概略

るために、エネルギー分散型X線分光器により元素分析(面分析)を行い、この結果に基づいて、次のような方法により評価を行っている。Fig. 3は評価方法の概略を示したものである。まず、メカノフュージョンシステムにより設計された複合粒子1個について面分析を行い、その結果を写真に撮る。次に、面分析像を区分し、その区分された箇所(明度L)を色彩色差計によって測定する。ここでは、分析対象となる元素の感度の差を補正するために、変動係数Cvを求めて分散状態を評価した。

$$Cv (\%) = \sigma / L \quad (1)$$

ここでLは明度 $L_1 \sim L_{19}$ の平均値である。

Table 2に複合化された粒子表面上のCu, NiおよびAgの変動係数Cvを示す。同表において分析対象が2種類になっているのは、核粒子(PMMA 粒子)に子粒子(導電性微粉末)を二層コーティングしていることによる。また変動係数が小さい値を示す場合は、核粒子表面上において子粒子が均一に分散(被覆)した複合粒子が設計されていることから、「精密微細混合-規則混合」状態に近いと考えられる。さてTable 2から、AgにコートされたTiO₂の変動係数Cvが最も小さい値を示しているの、子粒子の分散状態は均一であることがわかる。すなわち分散状態は「精密微細混合」に近いと推察された。次に分散状態に優れているのはAgおよびCuであり、Ni粒子の

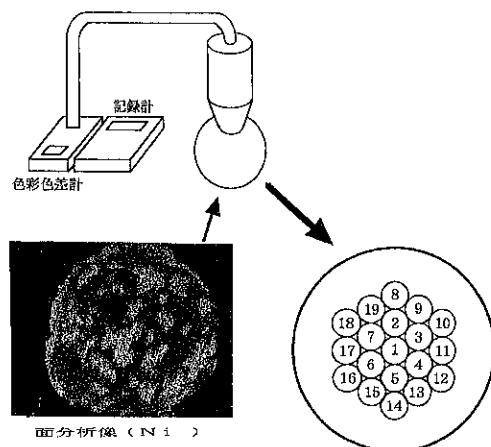


Fig. 3 複合粒子表面上における子粒子(微粒子)の分散状態の評価方法

Table 2 複合化された粒子表面における子粒子（微粒子）の分散状態（変動係数）

複合粒子	1層コーディングの 着目粒子の C_v [-]		2層コーディングの 着目粒子の C_v [-]	
PMMA-Cu-Ni	Cu	8.9	Ni	10.3
PMMA-Ni-TiO ₂	Ni	11.4	TiO ₂	4.2
PMMA-TiO ₂ -Ni	TiO ₂	1.9	Ni	7.8
PMMA-Cu-Ag	Cu	8.0	Ag	6.6

分散が最も悪いことが明らかにされた。これらの結果はSEM観察と一致していることが確かめられている。さらに分散状態の良好な複合粒子を用いて成型体を形成した場合、機能としての交流電気特性（体積固有抵抗値 ρ および誘電正接 $\tan\delta$ ）に優れていることも確認されている³⁰⁾。

以上のように、元素分析結果に基づいて着目粒子の変動係数を求めることにより、複合化された1個の粒子表面上における子粒子の混合（分散）状態を定量的に知ることができる。なお、この評価方法によりアルミナ-ジルコニア系成型体において、各粒子の分散状態も評価できることが提案されている³³⁾。

b) 画像解析による分散度の算出¹⁴⁾

核粒子（母粒子）に熱可塑性樹脂粉体、子粒子（微粒子）に酸化チタンを採用して、先述のメカノフュージョンシステムにより、複合化実験を行った。ここで熱可塑性樹脂粉体と呼んでいるのは粉砕法より製造された電子写真用トナー（平均粒径：11.9 μm ）であり、酸化チタン粒子はアナターズ型結晶の付着・凝集性の強い微粒子（平均粒径：0.2 μm ）である。

複合化された1個の核粒子（樹脂粒子）表面上における酸化チタン粒子（子粒子）の分散状態を知るために、まずSEM観察した。その結果の一例がFig. 4に示されている。同図において、黒い部分は核粒子であり、白く写っているのが子粒子の酸化チタン粒子である。SEM観察から、核粒子表面上において酸化チタン粒子が良好に分散していることがわかる。しかし、残念ながら視覚的である。

複合粒子表面上の子粒子の分散状態を定量的に評価する方法として、フラクタル⁴⁰⁾の考え方を応用することにした。求め方には種々あるが、ここ



Fig. 4 複合粒子のSEM観察

では以下の方法を採用している。

まず、Fig. 4に示すようなSEM画像より得られた酸化チタン粒子の実像を、デジタイザーを用いてXY座標上の位置に、個数および粒子の代表径にフェレー径（定方向）を取り、これらを計測して、パーソナルコンピュータに記録した。この情報を処理してCRT上に出力した画像の一例がFig. 5に示されている。同図において、黒い部分が酸化チタン粒子（子粒子）であり、白い部分が樹脂粉体（核粒子）である。さて、Fig. 4と5の対応から、画像入力法はSEM像を良好に再現していることがわかった。

次にFig. 5のような画像について、縦、横をそれぞれ n 等分（ $2 \leq n \leq 32$ ）し、 n^2 個のセグメント

に分割した。さらに一つのセグメントについて、酸化チタン粒子の占める面積分率 S_f を次式より求めた。

$$S_f = A_f / A \quad (2)$$

ここで A_f は分割した一つのセグメント内で酸化チタン粒子の占める面積であり、 A はそのセグメントの全面積である。さらに任意の n に対する面積分率の平均値 $\bar{S}_f(n)$ およびその標準偏差 $\sigma_s(n)$ より面積分率の変動係数 $D(n)$ を求めた。

$$D(n) = \sigma_s(n) / \bar{S}_f(n) \quad (3)$$

$D(n)$ を $1/n$ に対してプロットした結果の一例が Fig. 6 に示されている。 $D(n)$ と $1/n$ の間に

$$D(n) \propto (1/n)^{-D} \quad (4)$$

のような関係が成立すれば、その区間においてフラクタルの考えを応用できると解釈した^{24,25)}。

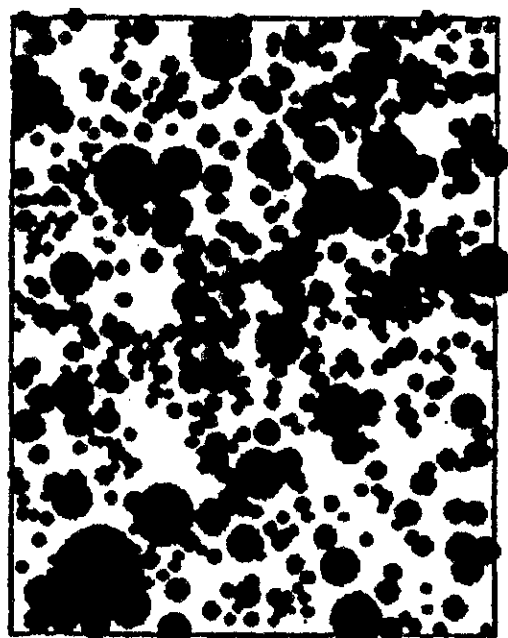
Fig. 6 から直線関係が成立している範囲が認められる。そこで直線の傾きに -1 を乗じたものを、ここでは分散度 D と定義した。

この D の値が大きいほど着目粒子の分散状態は均一であることが確かめられている^{24~27)}。すなわち、 D が大きい値を示す場合、複合粒子表面上において酸化チタン粒子（子粒子）の分散状態は良好であることから、より複合化が行われていることになる。

式(4)より求めた分散度 D を Fig. 5 に併せて示した。SEM 観察の結果が数値化されたことになる。

Fig. 7 には分散度の平均値 D_m とコーティング処理時間 t の関係を示す。ここでの D_m は、各処理時間 t で得られた複合粒子 5 個について、式(4)よりそれぞれ分散度 D を求め、その平均値で表現している。Fig. 7 より、 D_m が最も大きな値を示して、子粒子の分散状態に優れているのは $t = 600$ s で設計された複合粒子であることがわかった。さらに短い処理時間の場合は統計的な均質性 (Fig. 1 (a)) であり、 $t = 600$ s では精密微細混合 (Fig. 1 (b)) に近付いていると推察された。

以上のように分散度を求めることにより、従来から視覚的（定性的）であった乾式の微粒子コーティング法（複合化）による微粒子の分散状態が、定量的に評価できるようになった。また、ここで紹介した画像解析方法を採用すれば、核粒子表面上に分散している子粒子（酸化チタン）の粒径も



$t = 600$ s
 $D = 0.733 [-]$

Fig. 5 処理画像（分散度 $D : 0.733$ ）

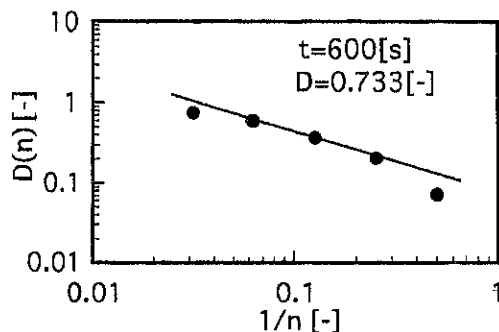


Fig. 6 $D(n)$ 対 $1/n$ の関係

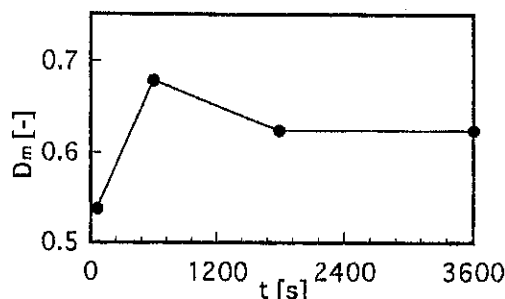


Fig. 7 分散度の平均値 D_m と処理時間 t の関係

把握できるので、混合・分散過程の解析において有効であることが指摘されている¹⁴⁾。

なお、データの入力に関しては、デジタイザーの代わりにスキャナーを用いた方法も行われている⁴²⁾。さらに顕微鏡より直接入力する方法については3.1節で述べる。

c) 相対特性X線強度の変動係数¹⁴⁾

前節では分散度Dに基づいて、1個の複合粒子表面上における子粒子の混合・分散状態を評価できることを示した。ここではEDX(エネルギー分散形X線分析装置)の測定結果より混合・分散状態を評価した試みを述べる。この場合、分散度Dと明度測定結果を対比させている。

EDXを用いて、1個の複合粒子表面を分析した結果の特性X線スペクトルの一例をFig. 8に示した。図中の「Integral 0」は取り込み設置時間内(200秒)に複合粒子表面に含まれている全元素から発生する特定X線の総カウント数(個数)である。また「Integral 1」は黒くした部分の数値であり、Ti元素から発生した特定X線のカウント数を表わしている。「Integral 0」と「Integral 1」から、相対特性X線強度を式(5)のように定義した。

$$\text{相対特性X線強度} = (\text{Integral 1}) / (\text{Integral 0}) \times 100 [\%] \quad (5)$$

さらに相対特性X線強度の変動係数 $C_{v,x}$ (複合粒子35個より算出)を求めるとともに、先述の分散度の変動係数 $C_{v,D}$ (複合粒子5個より算出)も得た。

$$C_{v,x} = \sigma_x / X \quad (6)$$

$$C_{v,D} = \sigma_{Dm} / Dm \quad (7)$$

Fig. 9に $C_{v,x}$ および $C_{v,D}$ を示す。この二種類の変動係数がともに小さい値を示す場合、子粒子の分散状態は良好であると考えて問題がない。このような条件を満たしているのは、処理時間 $t=600$ 秒で得られた複合粒子であることがわかった。これは分散度の平均値 Dm (Fig. 7参照)が $t=600$ sにおいて最大値を示して、核粒子表面上の微粒子の分散状態が良好となる傾向と同様である。さらに処理時間 t に対する $C_{v,x}$ および $C_{v,D}$ の傾向は類似である。すなわち相対特性X線強度の変動係数 $C_{v,x}$ を算出することにより、複合粒子表面上の子粒子の混合・分散状態を知ることができるとともに、分散度Dによる評価の妥

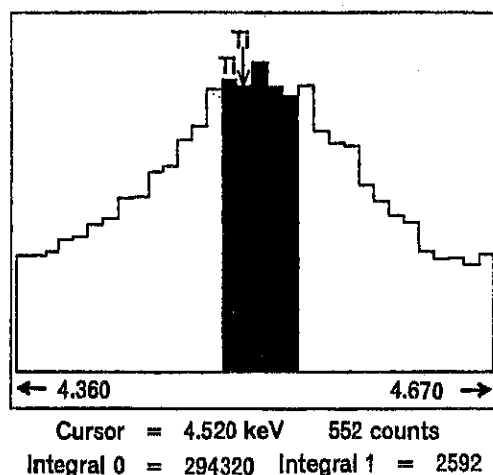


Fig. 8 特性X線スペクトルの測定結果の一例

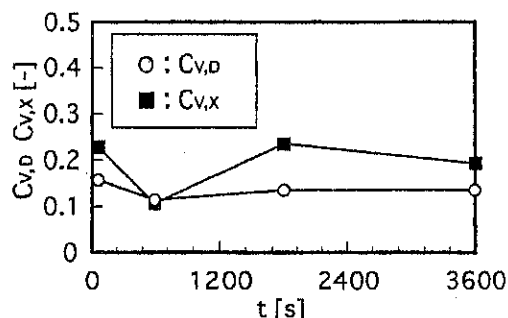


Fig. 9 相対特性X線強度の変動係数 $C_{v,x}$ および分散度の変動係数 $C_{v,D}$ と処理時間 t の関係

当性が確認できたことになる。

分散度Dおよび相対特性X線強度に基づく分散状態の評価は、1個の複合粒子に注目している。このような評価の妥当性に対して、さらに粉体層(巨視的)の明度測定から検討した。その結果、粉体層としての分散状態と、1個の複合粒子から評価される情報は一致していることが確認された¹⁴⁾。したがって、定義した分散度Dや相対特性X線強度の変動係数 $C_{v,x}$ により分散状態が評価できることが検証されたことになる。なお、酸化チタンの分散状態が良好であれば、コピーは鮮明に写る。

3. 混練・分散状態の評価法と機能

機能性複合材料中のフィラーの分散状態を定量的に評価し、かつ分散状態と機能との関係を明か

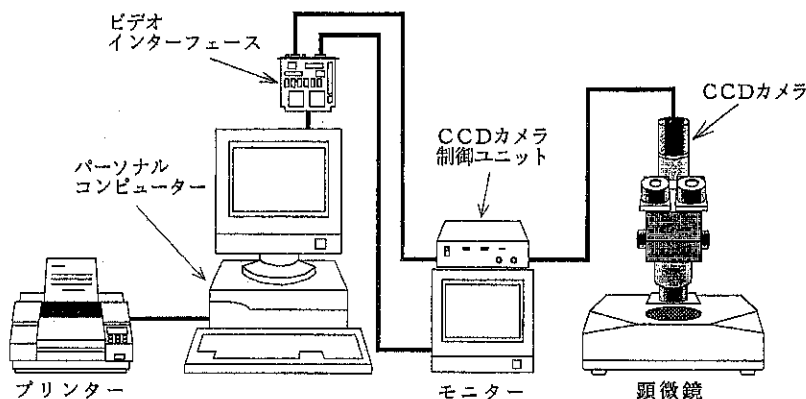


Fig. 10 分散度を算出するための画像解析システムの概略

Table 3 基材樹脂および繊維状フィラーの物性

物性/原料	ABS 樹脂	メタライズドガラス繊維
ガラス転移点 [K]	390	—
ビガット軟化点 [K]	370	—
密度 [kg/m ³]	1,040	3,600
直径 [m]	2.5×10^{-3}	13×10^{-6}
長さ [m]	3×10^{-3}	3×10^{-3}

にするために、繊維状フィラーを用いて複合導電性樹脂（電磁波シールド材料）の連続混練を行い、設計された複合材料断面の分散像を画像解析することにより、フィラーの分散状態を評価する指標として分散度およびフィラーの配位数を算出した。また、分散度をマクロ的な分散、フィラーの配位数をミクロ的な分散の尺度として、分散状態と温練機構などに考察を加えた。さらにフィラーの分散状態と機能である導電性との関係を調べた。これらの成果を紹介する。

3.1 画像解析システム²⁴⁾

フィラーの分散状態を評価するために確立した画像解析システムを Fig. 10 に示す。画像解析の方法について述べる。混練操作により作製された混練物断面を落射式顕微鏡で観察し、顕微鏡上部に取り付けた CCD カメラにて撮影する。ここで画像のコントラストを補正するために、調色用干渉フィルターを採用している。また、観測された画像は固体影像素子を用いたモノクロカメラにて撮影した。画像信号は画像インターフェースボードで 256 階調のデジタル信号に変換されてコンピュータに取込まれ、平滑処理後、二値化され ERT 上に表示される。さらに取り込まれた信号は C 言語

によるソフトウェアにより解析した。なお、入力信号はアナログ信号へ再変換されるので、観測画面をテレビ画面にてモニターできるようになっている。この画像解析システムにより 2.2 節述べた分散度 D を求め、樹脂中のフィラーの分散状態を定量的に評価することにした。

3.2 分散状態の評価および分散度と機能

フィラーが繊維状の場合、どのように混練・分散状態を評価するかが直面する問題である。この課題に対して検討を加えることにした。ここでは先述のように、繊維状フィラーを用いる機能性複合材料として複合導電性樹脂（電磁波シールド材）に注目する。

複合導電性樹脂の混練に採用した連続式混練機、試料および実験方法などについては、既に報告^{16)~21)}されているので、ここでは簡単に述べることにする。連続式混練機には二軸のセルフクリーニング方式（軸長さ 0.165 m, 内容積 $8.84 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ）のものを採用した。回転軸に種々の形状の異なる混練用のパドルが取り付けられ、その軸が同一方向に等速回転することにより、混練が促進される。

混練に用いた基材樹脂および繊維状の導電性フィラーの物性などを Table 3 に示す²¹⁾。ここでフ

ィラーには表面が Ni-Cu-Ni コーティングされたガラス繊維を採用している。このフィラーは束状に収束された状態で基材樹脂とともに、混練機内に定量供給される。

さてフィラーの分散は、凝集したフィラーを解砕し均一に分布されることを目的としている。さらにフィラーの解砕はミクロ的な分散であり、フィラーの分布の均一性はマクロ的な分散と考えることができる。2.2節で述べた分散度はマクロの分散状態を表していることになる。ミクロの分散は後述する配位数である。

まず、複合粒子表面上の子粒子の混合状態を評価した分散度Dを、基材樹脂中に混練したフィラーの分散状態の評価に応用することにした。すなわち、分散度に基づくフィラーの分散状態の評価を普遍的なものにするために繊維状フィラーを採用した。

種々の混練サンプル断面について分散度Dを求め、Dが大きくフィラーのマクロ的な分散の良好なものから並べた結果を Fig. 11 に示す²⁴⁾。この結果は、視覚的に判断される分散状態の良否と一致している。したがって、混練操作によるフィラーの分散状態は分散度で定量的に評価できることが確認されたことになる。

複合材料としての導線性樹脂の導電性（機能）はフィラーの分散状態に依存すると考えられる。そこで体積固有抵抗値 ρ_v とマクロな分散である分散度Dとの関係を調べ、その結果を Fig. 12 に示した²⁸⁾。同図には原料の供給速度Fiと混練温度Tを変化させた結果が併せて示されている。体積固有抵抗値は分散度が大きくなると小さくなる傾向にある。したがって、フィラーの分散が良好であれば導電性に優れた材料が設計されと考えられる。しかしながら、原料の供給速度を変化させた結果については、この関係が必ずしも成立していない。すなわち、分散度Dのみで導電性の良否を評価することには問題がある。

3.3 分散度および配位数と機能²⁸⁾

優れた導電性は、フィラー同士が接触を保った状態でマトリックス（基材樹脂）中へ均一に分散し、フィラーによる導電性の経路が良好に形成された場合に得られると考えられる。そこで繊維状

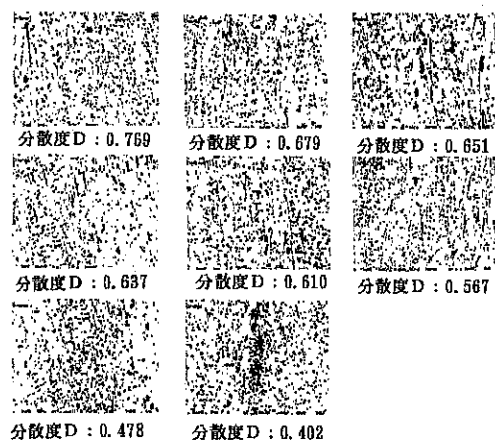


Fig. 11 分散度Dによる分散状態の評価

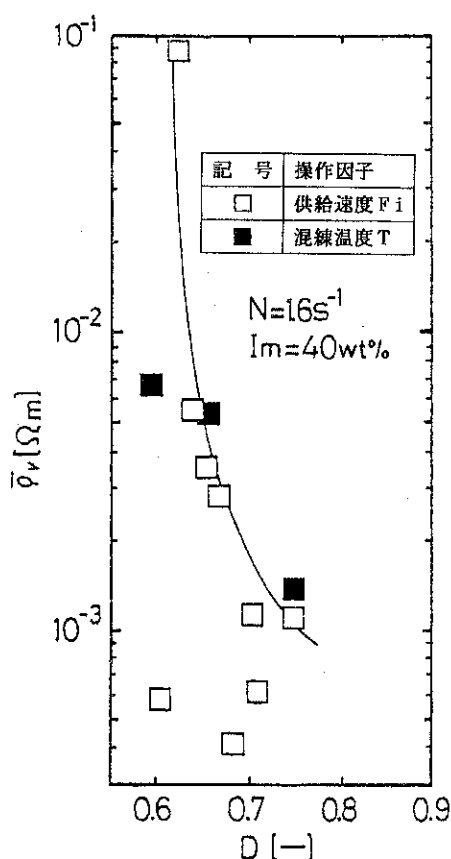


Fig. 12 体積固有抵抗値 ρ_v と分散度Dの関係

フィラーの分散状態の特徴およびその分散機構を明らかにするために、分散度に加えて配位数 ϕ を求めた。ここでの配位数は、フィラーと接触して

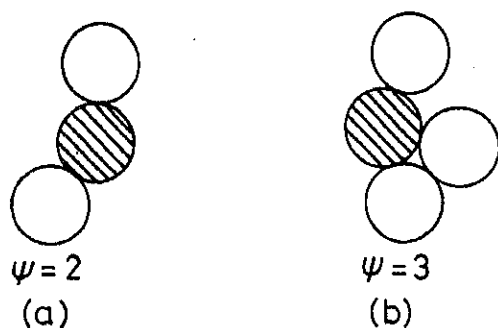


Fig. 13 フィラーの配位数の模式図

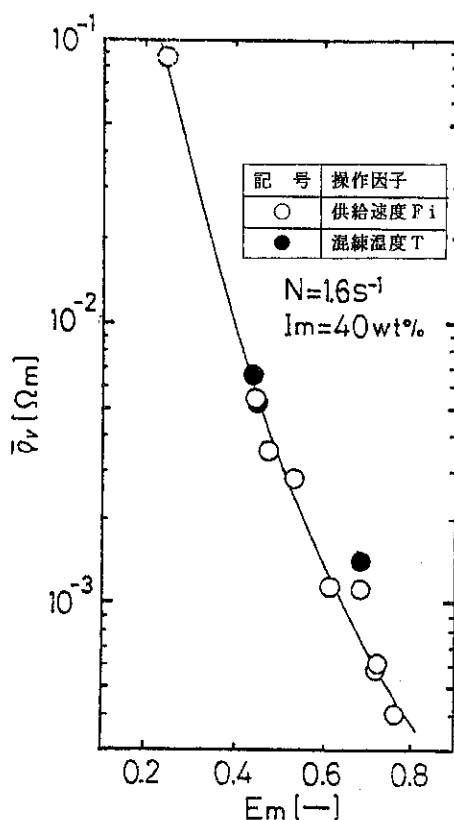


Fig. 14 E_m による体積固有抵抗値 $\bar{\rho}_v$ の評価

いるフィラーの総数と定義した。Fig. 13にフィラーの配位数の概念を模式的に示す²⁶⁾。斜線で表されたフィラーに注目した場合、Fig. 13(a)ではフィラーの配位数 $\phi = 2$ 、Fig. 13(b)は $\phi = 3$ となる。画像解析により得られた分散画像について、フィラー400本について測定し、その平均値を算出することにより配位数 ϕ が求められた。ここで定義し

た配位数 ϕ が小さい値を示す場合、フィラーの凝集や束状に収束されたフィラーが十分に解砕されていることになることから、フィラーのミクロ的な分散は良好である。

フィラー同士の接触を配位数 ϕ で表し、評価パラメータとして E_m を定義して、体積固有抵抗値との関係を調べることにした。

$$E_m = D \cdot \phi \quad (8)$$

ここで、 D が大きいほどフィラーがマトリックス中へ均一に分散し、 ϕ の大きな場合にフィラーが互いに接触していることになる。

Fig. 14に複合導電性樹脂の体積固有抵抗値 $\bar{\rho}_v$ と E_m の関係を示す。体積固有抵抗が小さい値（導電性が良好）を示すのは E_m が大きい場合であることがわかる。また体積固有抵抗値は分散度 D (Fig. 12) よりも E_m との相関がよいことが明かになった。このことから、フィラーが接触した状態で均一に分散されるほど優れた導電性（機能）を示すことがわかった。このようにフィラーのマクロ的な分散を表す分散度 D に加え、配位数 ϕ を考慮することにより、導電性とフィラーの分散状態の関係を明かにすることができる。

以上の結果から、混練操作によるフィラーの分散状態は分散度によって定量的に評価できることを確認した。さらに複合導電樹脂の体積固有抵抗値は、分散度（マクロ）と配位数（ミクロ）の積 E_m で関係づけられることを指摘した。ここで提案した評価法は、複合導電樹脂の設計に限らず、繊維状フィラーを用いた機能性複合材料の合理的な設計や解析に応用できると考えられる。

3.4 混練機構と分散状態能²⁸⁾

導電性に優れた複合導電性樹脂はフィラーが接触した状態で均一に分散する条件で設計されることを前節で述べた。そこでこの条件に対して検討を加えることにする。

まずフィラーのマクロな分散状態に対して、分散機構から考察するために、 D_{in} を次式のように定義し、分散度 D と比較した。

$$\begin{aligned} D_{in} &= Tq / (\mu \cdot N \cdot V_h) \\ &= (Tq/V_h) / (\mu \cdot N) \\ &= \tau / (\mu \cdot N) \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、 Tq : 混練トルク、 μ : 樹脂溶融粘度、

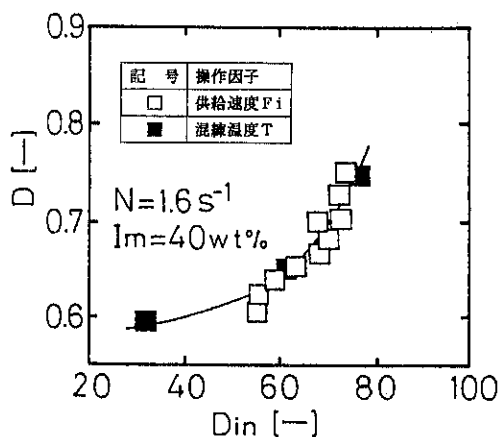


Fig. 15 分散度 D と D_{in} の関係

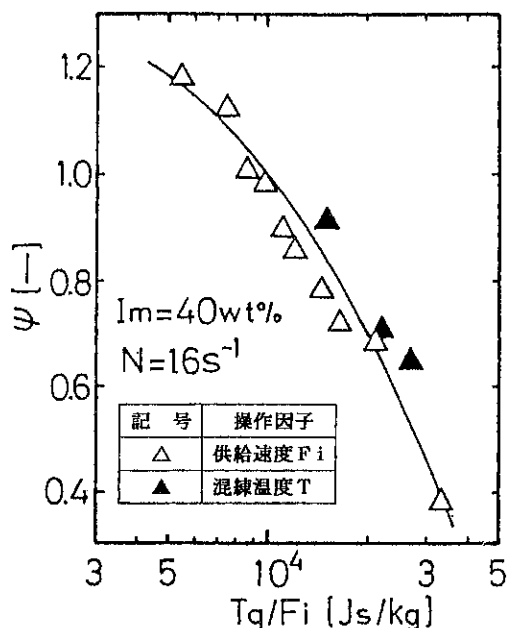


Fig. 16 配位数 ϕ と Tq/F_i の関係

N : パドル回転速度, V_h : 対象物質のホールドアップ体積, τ : 対象物質に平均的に加えられている剪断力である。

D_{in} はパドルに作用している 2 方向 (軸方向と回転方向) の剪断力 τ の和と回転方向に加えられている剪断力の比である。すなわち, D_{in} の値が大きければ, 軸方向の剪断作用は回転方向の剪断力に比べて大きいことになる。

Fig. 15 に分散度 D と D_{in} の関係を示す。分散度は D_{in} の大きい場合に高い値となることから, 対象物質に大きな軸方向の剪断力を加えた場合に,

フィラーが均一に分布しマクロな分散が良好になることがわかった。

ミクロな分散状態に対しては単位供給速度当たりの混練エネルギーより考察することにした。

$$\begin{aligned} Tq/F_i &= (\tau/V_h) / (\rho \cdot V_h/\bar{t}) \\ &= \tau\bar{t}/\rho \end{aligned} \quad (10)$$

単位処理量当たりの混練エネルギーは対象物質の剪断力の履歴をも意味する。そこでここでは, ミクロな分散の指標である配位数と単位供給速度当たりの混練トルク Tq/F_i を調べ, その結果を Fig. 16 に示す。配位数 ϕ は Tq/F_i の値が大きくなるにつれて減少していることがわかった。すなわち単位供給速度当たりの混練エネルギーが大きくなるほどフィラーが解砕されていることになる。

さらにフィラーの接触はフィラー長さに関するるので, 配位数 ϕ とフィラー長さ $\bar{L}_F$ の関係を調べた結果を Fig. 17 に示した。配位数 ϕ はフィラー長さ $\bar{L}_F$ の長い場合ほど大きく, フィラー同士が互いに接触する頻度が多いことがわかる。したがって, 優れた導電性の複合材料を設計するには, 配位数 ϕ が大きくなる, 単位供給速度当たりの混練エネルギーが小さく, かつフィラー長さが長く保たれる条件が好ましいことが明かになった。以上のことから, フィラーを均一に分散するには, 対象物質に加えられる軸方向の剪断力の比率が大きい場合であることがわかった。また, 単位供給速度当たりの混練エネルギーが小さければ, フィ

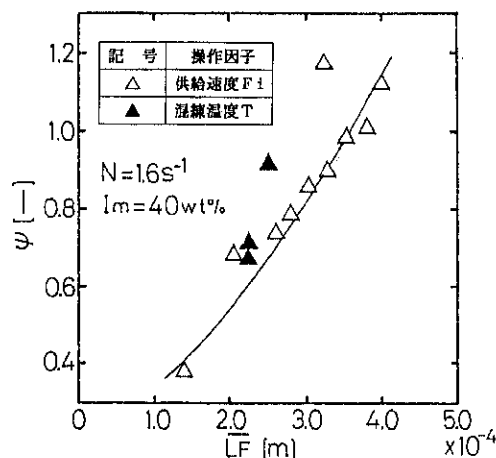


Fig. 17 配位数 ϕ とフィラー長さ $\bar{L}_F$ の関係

ラーを長く保てることから配位数が大きくなることが明かになった。したがって、これらの条件が満たされる混練操作条件において、導電性に優れた複合材料が設計されることになる。

4. 結言

1個の核(複合)粒子表面上における子粒子(微粒子)の分散状態を微視的で、かつ定量的に評価する方法として分散度などを求めるとともに、機能との関係を述べた。また、この分散度は、混練操作により設計された複合導電性樹脂中に分散しているフィラーの分散状態をも定量的に評価できることを明かにした。さらに繊維状フィラーを用いた複合導電性樹脂の機能は、分散度と繊維同士の接触数の積で関係づけられることを指摘した。

混合・混練・分散においては、材料設計のための最適な機種選定や操作条件の解析・決定ならびにスケールアップなど多くの課題がある。これらの問題を解決するには、混合・混練状態の評価方法の確立と対象物質の物性の把握であると考えられる。このためには、多くの因子を測定し、それらを総合的に判断することが大切であろう。

引用文献

- 寺下, 三井, 宮南, 阪本, 堀越: 粉体工学会誌, **25**, 344 (1988)
- 寺下, 三井, 宮南, 阪本, 堀越: 化学工学論文集, **15**, 747 (1989)
- 坂本, 村松, 寺下: 材料, **40**, 941 (1991)
- 寺下, 森西, 宮南: *ibid.*, **40**, 1598 (1991)
- 御堂, 鈴木, 坂本, 寺下: 粉体工学会誌, **29**, 676 (1992)
- 寺下, 宮南, 坂本: 粉体および粉末冶金, **40**, 855, 859 (1992)
- 坂本, 高井, 寺下: 粉体工学会誌, **31**, 663 (1994)
- 坂本, 久保田, 鈴木, 寺下: 粉体および粉末冶金, **42**, 718 (1995)
- 矢部, 寺下, 泉田, 宮南: 材料, **37**, 1344 (1988)
- 寺下, 矢部, 泉田, 宮南: 粉体工学会誌, **25**, 353 (1988)
- 手嶋, 寺下, 宮南: *ibid.*, **30**, 403 (1993)
- 手嶋, 矢部, 寺下, 宮南: *ibid.*, **30**, 556 (1993)
- 手嶋, 黒木, 板倉, 寺下, 宮南: *ibid.*, **31**, 483 (1994)
- 寺下, 西村, 宮南: 粉体および粉末冶金, **42**, 986 (1995)
- 寺下, 塚口, 宮南: 材料, **35**, 398 (1986)
- Lyoo, P. K. Terashita and K. Miyanami: Bull. of the Univerasity of Osaka Prefecture, **37**, (1) 43 (1988)
- 柳, 寺下, 三井, 宮南: 粉体工学会誌, **25**, 684 (1989)
- 寺下, 三井, 柳, 宮南: 材料, **38**, 1452 (1989)
- 柳, 寺下, 宮南: 粉体工学会誌, **27**, 140 (1990)
- Lyoo, P. K. Terashita and K. Miyanami: Bull. of the Univerasity of Osaka Prefecture, **38**, (2) 57 (1989)
- 寺下, 水野, 柳, 宮南: 化学工学論文集, **16**, 715 (1990)
- Mizuno, Y. K. Terashita and K. Miyanami: Bull. of the Univarasity of Osaka Prefecture **39**, (2) 179 (1990)
- 水野, 寺下, 近藤, 宮南: 化学工学論文集, **18**, 58 (1992)
- 水野, 寺下, 宮南: *ibid.*, **19**, 13, 21 (1993)
- 水野, 清水, 寺下, 宮南: 材料, **42**, 836 (1993)
- Terashita, T. Y. Mizuno, T. Tanaka and K. Miyanami: Proc. of 1993 Powder Metallurgy World Congress, Part 2, p.1366 (1993)
- Terashita, T. T. Tanaka, K. Nishimura and K. Miyanami: Bull. of the Univerasity of Osaka Prefecture, **42**, (1) 51 (1990)
- 水野: 学位論文 (大阪府立大学) (1994)
- 東, 寺下, 宮南: 材料, **40**, 417 (1991)
- Terashita, T. K. Miyanami and K. Higashi: KONA, **10**, 120 (1992)
- 寺下, 大池, 加藤, 宮南: 薬学雑誌, **107**, 377 (1987)
- Terashita, K. M. Kato, A. Ohike and K. Miyanami: Chem. Pharm. Bull., **38**, 1977 (1990)
- Terashita, K. S. Watano and K. Miyanami: *ibid.*, **38**, 3120 (1990)
- 寺下, 加藤, 古市, 宮南: 粉体工学会誌, **28**, 161 (1991)

- 35) Watano. S, K. Terashita and K. Miyanami
: Chem. Pharm. Bull., **39**, 1013 (1991)
- 36) Watano. S, K. Terashita and K. Miyanami
: ibid., **40**, 269 (1992)
- 37) 高木, 寺下, 宮南: 粉体および粉末冶金, **40**,
413 (1993)
- 38) 高木, 寺下, 宮南: ibid., **41**, 784 (1994)
- 39) ホソカワミクロン(株)粉体工学研究所: “メカ
ノフュージョン”, (1989) 日刊工業新聞社
- 40) 高安秀樹: “フラクタル”, (1988) 朝倉書店
- 41) 粉体工学会編: “粉体工学便覧”, p.607 (1987)
日刊工業新聞社
- 42) 吉田, 寺下, 宮南: 廃棄物学会第6回研究発
表論文集, P.509 (1995) 神戸
- 43) 釜野, 寺下, 宮南: 粉体工学会秋期研究発表
会講演論文集, p.29 (1994) 東京

特許一言メモ No. 146

米國産業界、特許先願主義を是認？

米国産業界が特許の「先願主義」への移行を支持する方針を打ち出した。

先願主義は、先に出願した人に特許を与えるというやり方。これに対し、先発明主義は先に発明した人に特許を与えるやり方のこと。

今回、米国産業界が文書で「先願主義」を打ち出すのは初めてのこと。これまで、特許の認定方法については日本・欧州をはじめとする世界各国が「先願主義」を採用しているのに対して米国では、早く発明したことを立証した人に特許を与える「先発明主義」を固持している。そのため、各国からは国際調和の面からも制度の統一を求める意見が多かった。米国でも大手企業の間では先願

主義の採用を支持する声があるものの、“あくまで先発明主義を守るべきだ”とする中小企業・個人の意見が強いことから、先願主義の採用に政府が抵抗、制度統一を話し合う WIPO（世界知的所有権機関）の議論も1993年4月以降中断したままとなり、この問題が制度統一論議の最大の障害とされていた。

今回、その先願主義への移行を、大手企業を主とするとしても米国産業界が承認したことで米国政府の方針にも影響がおよび、WIPO の議論が進展する可能性も生じる、とみられている。

(朝日7. 7. 23より) (特許室)

メカノケミストリーと素材工学

Mechanochemistry and Materials Processing

齋藤 文良*
Fumio Saito

1. はじめに

固体を細かく粉碎すると元の固体の化学的あるいは物理化学的特性が違ってくるという現象は、古くから知られていた。例えば、火薬成分を摩砕すると爆発するというようなことは、身近なメカノケミストリー (mechanochemistry) の事例である。メカノケミストリーは、無機化学や電気化学などと同様、化学の1分野であり、固体物質に加えられた機械的エネルギーが固体の形態、結晶構造などの変化や、それに伴う物理化学的な変化を誘起する現象を扱う学問¹⁾として発展している。メカノケミカル現象の最も古い実験的研究は、Carey Lea (1893) による HgCl_2 をモルタル中で摩砕したときの部分的分解を見いだした研究であるといわれる²⁾。以来、無機、有機の広い分野で、多くの系を対象として研究が進められてきた。最近では、摩擦によって誘起される様々な化学変化を取り扱うトライボケミストリー (tribochemistry) や、超音波エネルギーを化学反応に利用しようとするソノケミストリー (Sonochemistry) 等、新しい分野へと発展している^{3,4,5)}。これらは、熱以外のエネルギーを化学反応に利用するという点で共通するところが多い。活性化の手段は、機械的応力、超音波、電磁波等であり、系の化学組成が変わらない場合を機械的活性⁶⁾、化学組成が変化

する場合をメカノケミカル活性⁷⁾と称し、区別して用いることもある。

メカノケミストリーに関する研究が、本格的に開始されたのは、1950年代であり、1970年代前半で一つのピークを迎え、一旦衰退傾向を示す時期があった。しかし、1980年代に研究が再び活発化し、これまでの研究成果を踏まえた、新たな展開を見せている⁸⁾。その1つは、対象物質の拡大であり、無機物、有機物をはじめとして、含水系や水素結合系物質、人工物質に及んでいる点である。2つ目は、視点が原子・分子というミクロなスケールに移ってきている点であり、分析・評価技術の進展によるところ大である。第3には活性化の手段として機械的粉碎・磨砕の他に、音波や電磁波をも利用している点である。更に付け加えるならば、メカノケミカル効果を発生させる装置が、粉碎機という従来の装置のみならず、専用装置化している点であろう。

メカノケミカル効果は、固体を取り扱うプロセスにおいて知らず知らずのうちに起こり、これが、実際の物質処理プロセスの効率改善に寄与している場合が少なくない。また、近年、特に工業材料原料として固体あるいは粉体を用い、無機物-有機物、無機物-金属、有機物-金属などの組み合わせによるファインな複合材料の開発に期待が寄せられているが、その際、機械的混合・粉碎・分散等の操作が取り入れられることが多く、複合化過程での材料間の相互作用を理解する上で、メカノケミストリーは有力な手段となる。1970年に提唱された粒子分散強化型スーパーアロイ粉末製造法

* 東北大学素材工学研究所
(〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)
Tel (022) 217-5135

(メカニカルアロイング)においても、アロイング中に起こる固体反応を理解する上で、メカノケミストリーは重要な役割を担っている⁹⁾。

本稿では、無機素材を対象として、これに粉碎操作を施した場合に発現するメカノケミカル効果と、それを利用した素材の合成ないしは有価物分離等、素材工学への応用の可能性を含めた内外の研究を中心に解説することにした。

2. メカノケミカル効果

2.1 発現形態

固体が、粉碎などの機械的エネルギーの作用を受けると、作用表面や内部に転位や格子欠陥あるいは結晶構造変化が起こり、結果として機械的活性が発現する。活性化された一つの粒子(球形と仮定)をトポケミカルモデルとして示すと Fig. 1 となる¹⁰⁾。図中の●で示す点(領域)は活性位置を意味し、メカノケミカル反応の誘発源になる。機械的活性は、応力が作用した瞬間に高くなり、その寿命は極めて短いといわれている。これに対して、固体の塑性変形に基づく構造不整や無定形化等に伴う活性は、長寿命であるが相対的に低い¹¹⁾。Fig. 2(A)の活性状態は、固体に応力が作用した直後に相当し、また、同図(B)のそれは、予め応力を作用させてからある程度時間経過後に相当し、その活性の度合いは、粉体を触媒や固体反応の材料

として利用するときみられる活性に対応する。これら2つの活性の間には連続した活性化段階があり、雰囲気などの条件一定下では、主として時間依存と理解される。

2.2 活性化過程

前述したように、機械的活性は固体への応力作用による転位、格子欠陥、結晶構造変化などが主な原因であり、塑性変形と密接に関連する。常温、常圧下では脆性破壊を示すガラスや鉱石などの無機物質でも、粒子径が小さくなり、ミクロンオーダーとなると、塑性変形破壊を示す¹²⁾。すなわち、微粉碎過程では、粒子径の減少に伴い、破壊様式は、脆性破壊から塑性変形破壊へと変化する。その際、材料内部の微視的変形、すべり等が多数発生し、メカノケミカルな現象が起こりやすくなる。

微粉碎過程において発現するメカノケミカル現象は、大別して、系の自由エネルギーが増大する過程と減少する過程を辿る。この過程は Primary 過程と Secondary 過程の2つで表され、それぞれ次のような特徴を表す¹³⁾。

2.2.1 Primary 過程(自由エネルギー増大過程)

粒子の破壊、表面積増加、格子欠陥・転位の増大、結晶構造変化、系の温度上昇など、この段階では機械的活性が増幅される。

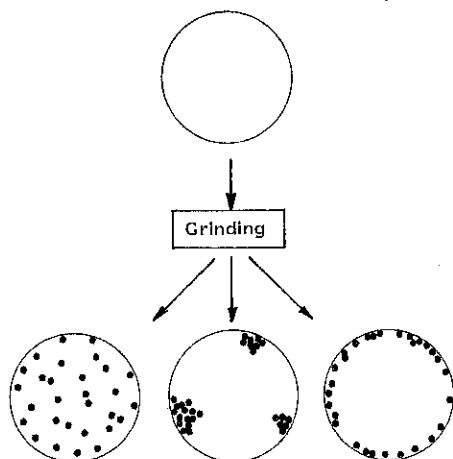


Fig. 1 Mechanical activation of solid induced by grinding

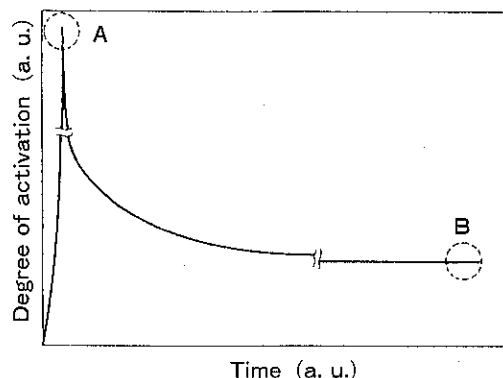


Fig. 2 Schematic model of degree of activation as a function of time

2.2.2 Secondary 過程(自由エネルギー減少過程)

微粉の凝集、表面エネルギーの解放、再結晶化、メカノケミカル反応等の進行など、この段階では化学ポテンシャルが減少する。

これら2つの過程は、マクロ的には、固体の粉碎に伴う代表粒径あるいは比表面積の変化と深く関連する。すなわち、粉碎過程では、はじめは、固体の変形、破壊に伴う表面積増大が支配的であり、その進行に応じて結晶構造変化や格子欠陥の増大など機械的活性が徐々に進行する。やがて、後者は前者を上回り、微粒子の凝集が顕著となり、生成表面積の停滞・減少傾向が現れる。この粉碎に伴う比表面積変化をモデル的に表すと Fig. 3 となる¹⁴⁾。同図(a)は Rittinger 則に従う領域であり、同図(b)は、粉碎と並行して粉体粒子間相互の弱い凝集が進行する領域、また同図(c)では、微粉の強い凝集が支配的となる領域である。固体が mm オーダーから μm あるいはサブミクロンサイズへと粒径を減少すると、表面原子の割合が、粒子全体のその割合に対して無視できなくなるが、粉碎という機械的応力の作用が介在すると材料内部あるいは表面に機械的活性が誘起され、その結果、微粉体粒子の物理化学的性質がバルク体のそれと大きく異なる。粉碎技術は、粒子間の強い凝集支配の開始点ないしは比表面積が増大から減少へ転じる粒度、すなわち粉碎限界粒度をできるだけ小さい方向へ移行させようとし、それに適する機構

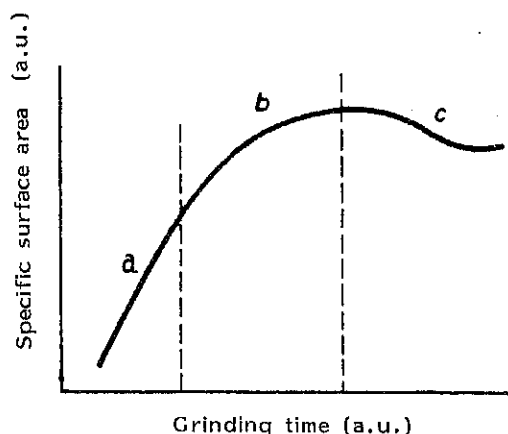


Fig. 3 Schematic representation of the grinding process

を備えるように工夫することが必要であり、最近では、固体の種類にもよるが、サブミクロンサイズの粉体が大量製造可能¹⁵⁾となっている。一時、“3 μm の壁”といわれた粉碎限界は、着実に細粒方向へ移行している感がある¹⁶⁾。その一方では、粉碎によって大量のサブミクロン粉体が得られることで、表面活性な大量の粉体を如何にハンドリングするかという新たな技術的課題が挙げられる。これに対しては、表面改質など、大量微粉体の化学ポテンシャルを低減させるような技術的工夫が必要となるであろう。

2.3 結晶構造変化

結晶質固体に応力が作用すると、固体は変形し、破壊に至る過程で格子不整が起これ、結晶の特徴である構成元素配列の周期性が部分的に、又、段階的に失われる。それに伴い、理想的なX線回折が起これなくなり、回折ピーク幅が広がる。粉碎は、固体に繰り返し機械的応力を作用させ、それを破壊し、粒子径を減少させる操作であり、個々の粒子の連続した破壊現象は、ミクロな視点では原子間あるいは分子間結合の破壊と対応し、結晶を構成する元素が平衡位置からずれ、X線回折強度が低下する。この現象は、“X線の無定形化”とも呼ばれる。粉碎処理条件によっては、回折ピークが全く観察されなくなる。しかしながら、このような無定形化した固体は、長距離の秩序形成の規則性において、液体や気体を急冷して得られるアモルファス材料とは若干異なる。粉碎による構造変化の形態は、明確に区別することはできないが、おおよそ

- (1) 粒子表面に無定形層が形成され、その層厚が常に一定である場合と応力の作用に応じて増加する場合。例、 SiO_2 、 TiO_2
- (2) 粒子全体の結晶構造が徐々に不整化し、無定形化へ移行する場合。例、粘土鉱物
- (3) 粒子内部への機械的エネルギーの蓄積の結果、原子・分子あるいはイオンの配列が変化し、全く別の結晶性構造に変化する場合。例、Table 1¹⁷⁾参照

に分けて整理することもある¹⁸⁾。

Table 1 Polymorphic changes occurring in different chemical systems caused by a comminution process in dry grinding

Density Hardness	Calcite $\longleftrightarrow$ Aragonite CaCO_3	
	2.72 3.0 Rhombohedral	2.95 3.5-4.0 Orthorhombic
Density Hardness	Vaterite $\longrightarrow$ Calcite CaCO_3	
	2.64 — Hexagonal	2.72 3.0 Rhombohedral
Density Hardness	Quartz $\longleftrightarrow$ Silica SiO_2	
	2.65 7.0 Hexagonal	2.20 7.0 Amorphous
Density Hardness	α -Lead Dioxide $\longleftrightarrow$ β -Lead Dioxide PbO_2	
	9.88 — Orthorhombic	9.63 5.5 Tetragonal
Density Hardness	Zirconia-I $\longleftrightarrow$ Zirconia-II ZrO_2	
	5.74 — Monoclinic	5.86 — Tetragonal
Density Hardness	Massicot $\longleftrightarrow$ Litharge PbO	
	9.64 — Orthorhombic	9.35 — Tetragonal
Density Hardness	Wurtzite $\longrightarrow$ Sphalerite ZnS	
	3.98 4.0 Hexagonal	4.0-4.1 3.5-4.0 Cubic
Density Hardness	Silver Iodide $\longrightarrow$ γ -Silver Iodide AgI	
	5.68 — Hexagonal	5.68 — Cubic
Density Hardness	γ -Ferric Oxide $\longrightarrow$ α -Ferric Oxide Fe_2O_3	
	5.07 5 Tetragonal	5.29 5-6 Rhombohedral
Density Hardness	Europium Oxide-I $\longrightarrow$ Europium Oxide-II Eu_2O_3	
	— — Cubic C-type	— — Monoclinic B-type

Density: $[\text{g}/\text{cm}^3]$, Hardness: $[-]$

2.4 無定形化の機構

—粘土鉱物を例にして—

固体の結晶構造は、粉末X線回折法によって物質を構成する原子配列や結合状態が評価される。結晶質固体の粉砕に伴うX線回折パターンの変化は、粉砕過程での粉末粒子サイズにも依存し、また、同パターンから、どの構成原子の配列が変化したかを直接判定することは容易ではない。しかしながら、X線回折法からの情報と、それに基づく解析法あるいは他の分析法を併用して、結晶構造変化の機構をある程度解明することができるようになった。その一つの例として、以下には、粉砕による粘土鉱物、特に、カオリナイト及びパイロフィライトの結晶構造変化の機構解明に関する検討結果の概要を示す¹⁹⁻²²⁾。Fig. 4には上記両物質の遊星ミルによる乾式粉砕産物の示差熱重量分析の結果を示す。未粉砕試料で観測されたカオリナイトでは800K及びパイロフィライトでは850Kの脱水吸熱ピークは、粉砕時間の増大と共に低温側に移行し、最終的には散漫な吸熱ピークに変化する。このことは、粉砕操作による水酸基周囲の構造の変化を示唆している。得られた粉砕産物のX線回折パターンをFig. 5に示す。結晶質物質に特徴的な鋭いBraggピークは、約30分の粉砕で消失し、その後、粉砕時間の増大に伴いガラス及び融液に類似の散漫な回折パターンへと変化していく。カオリナイト及びパイロフィライト粉砕産物の動径分布関数をFig. 6に示す。同図より、粉砕操作によってアルミニウム周囲の局所構造が、酸素六配位 $[\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6]$ から五配位あるいは四配位へ変化したと結論できる。水酸基はアルミニウム原子とのみ結合しているため、この構造変化は、水酸基周囲の構造変化を支持する示差熱重量分析結果とも調和している。粉砕操作を施すことにより粘土鉱物は極めて反応性に富むようになり、他の物質共存下では、メカノケミカル反応（常温反応）を誘起したり、あるいは、セラミックス素材とする場合は、低温度で焼結が可能となる等、プロセスへの影響が少なくない。これらは、アルミニウム及び水酸基周囲の構造変化が一因であると考えられる。

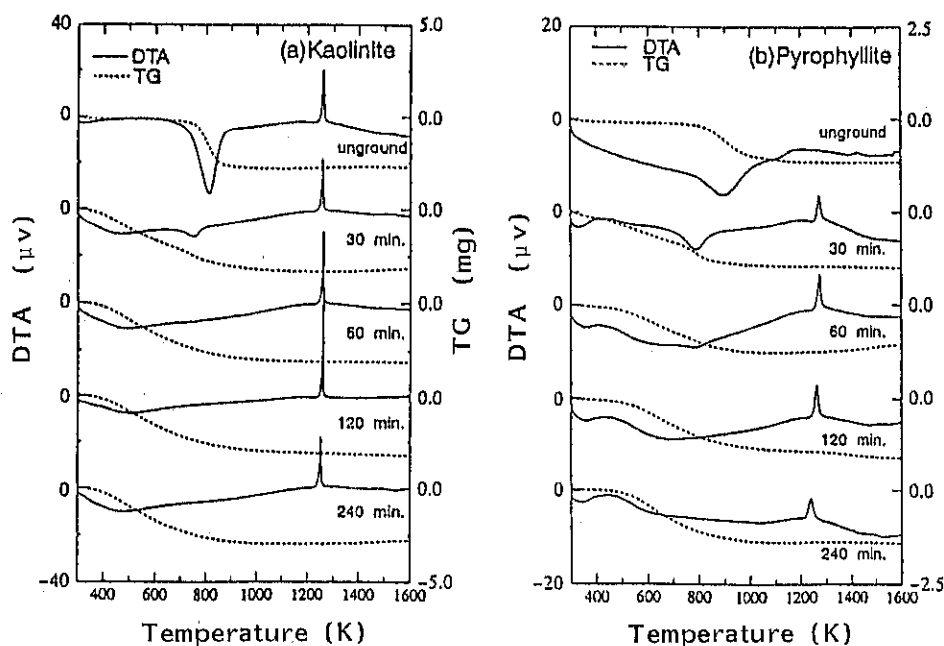


Fig. 4 TG-DTA curves of kaolinite and pyrophyllite ground for various times by a planetary ball mill

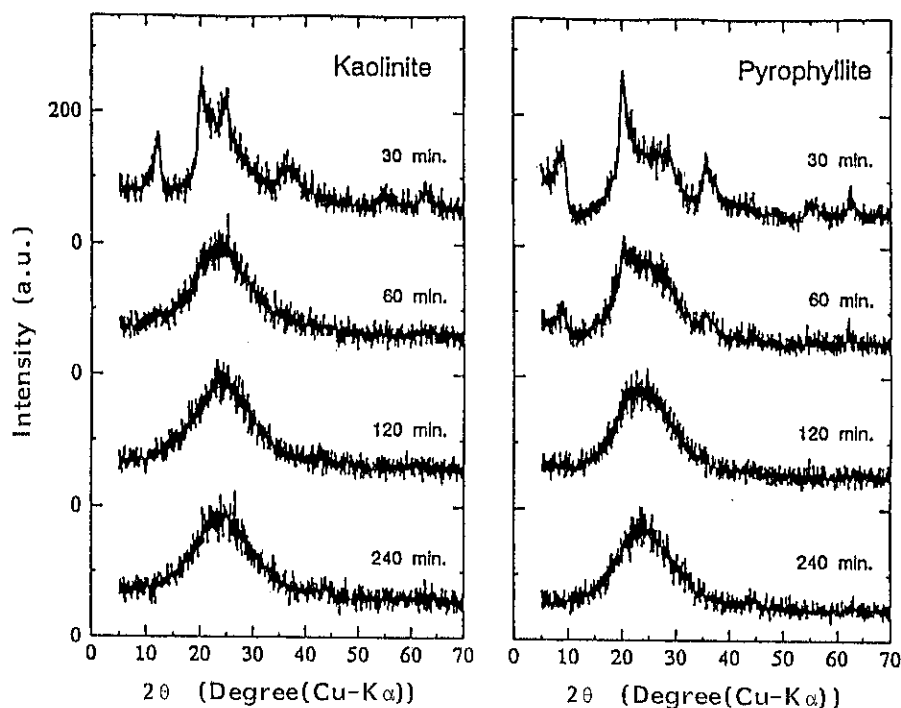


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of kaolinite and pyrophyllite ground for various times by a planetary ball mill

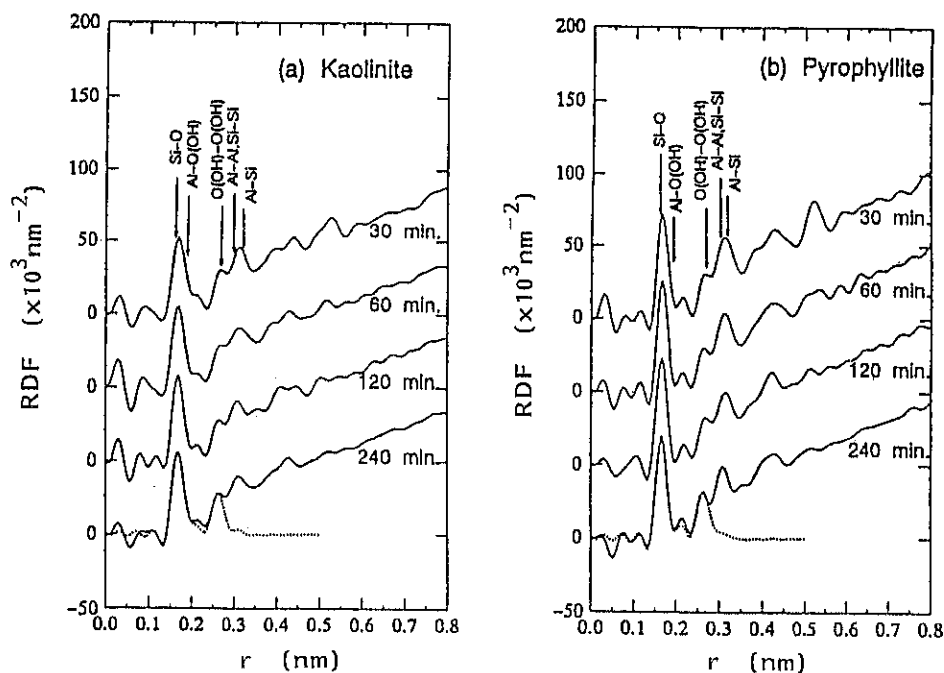


Fig. 6 Calculated electron RDFs of kaolinite and pyrophyllite ground by a planetary ball mill

2.5 同質異形物質への変化

粉碎により同質異形物質へ変化する例としては、前掲した Table 1¹⁷⁾に示すように幾つか報告されている。その中で、結晶性炭酸カルシウム(カルサイト)(6方晶系)→無定形炭酸カルシウム→(水分存在下)→結晶性炭酸カルシウム(アラゴナイト)(斜方晶系)相転移がある。ここで雰囲気中の僅かな水分がカルサイト→アラゴナイト相転移に大きく影響する^{23,24)}。Fig. 7には結晶性炭酸カルシウム(カルサイト)を転動ミルで粉碎した実験結果の一部として、雰囲気中の水分を0%と1%に制御した時のX線回折パターンを示す。同図(A)の水分0%の条件下では、アラゴナイトのピークは250時間粉碎で漸く僅かに認められるのに対して、同図(B)の1%では、(A)に比較して100時間も早い150時間でアラゴナイトのピークが明瞭に認められる。カルサイトの粉碎では、水分が粉碎助剤として有効であるという報告²⁵⁾があるが、更に相転移に対しても触媒効果と思われる役割を果たしているものと予想される。なお、粉碎時間を関数とするアラゴナイトの発生量の解析に基づき、

過度の粉碎操作によってアラゴナイトが、カルサイトに逆相転移すると結論した報告があるが、大気中の水分等、実験条件の再検討が必要であろう。

2.6 粉体物性変化

無機物質固体の粉碎による物性変化の数例を以下に示す。

(A)吸着性

機械的活性に関連して、粉碎による合成モルデナイトのCsイオン吸着特性の変化に関する検討例がある²⁶⁾。これによると、モルデナイトの結晶構造は粉碎によって容易に無定形化されるが、Csイオン吸着性は、粉碎時間の増大と共に低下するが、限りなく低下するのではなく、あるレベルで維持される。これは、粉碎によって細孔構造は破壊されるが、一部の細孔が変形拡大し、水素イオンの進入をある程度容易にする程度で留まることと、機械的活性の発現の相互作用の結果として興味深い。

(B)誘電特性

TiBaO₃を焼結によって得る場合、原料粉体を適当な条件で粉碎すると、緻密な焼結体が得られ

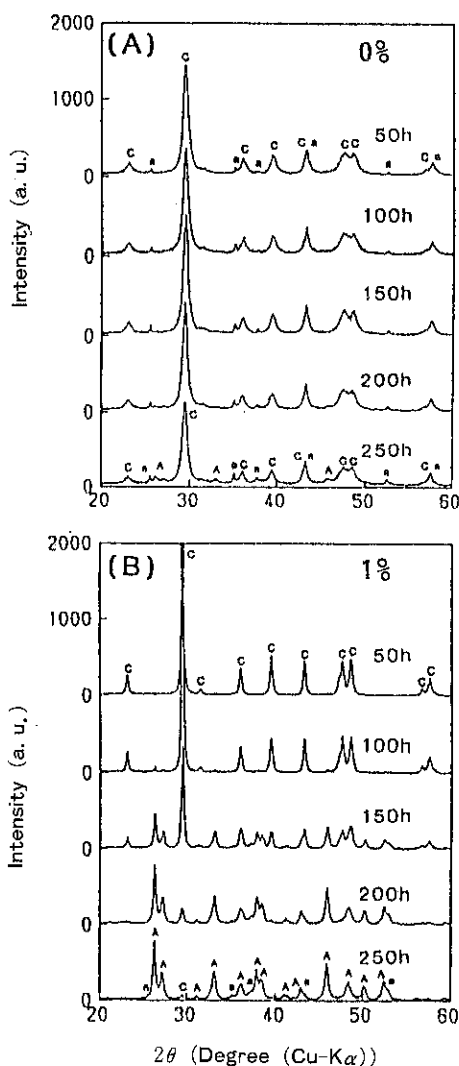


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of calcite without and with 1 %-H₂O ground for various times by a tumbling ball mill

るのみならず、比誘電率は室温で2～3倍、キュリー温度で約1.5倍増大する例が報告されている²⁷⁾。

(C)触媒特性

金属NiをArガス中で振動ミルにより粉碎すると、ベンゼンの水素添加触媒としての能力が著しく増大する²⁸⁾。Ni粉の比表面積は、粉碎により約1.6倍増加するが、それ以上の増加は認められない。これに対して、反応率の増加と格子ひずみの増大は並行して起こり、これより触媒能の増大は、

主として格子ひずみによると結論づけている。

(D)焼結性

粉体材料を焼結する場合、原料を粉碎することによって反応速度が増大し、焼結性が向上するという報告はかなり多い²⁹⁾。一方では、もともと焼結性の高い、高純度、高分散性原料粉体を粉碎することによって、逆に焼結密度が低下するという報告もある³⁰⁾。

(E)溶解性

タングステンやアルミニウム等を含有する鉱石の粉碎によるメカノケミカル活性の応用として、溶解性向上がある^{31,32)}。例えば、鉄粉の塩酸中への溶解速度は摩砕時間と共に増加し、やがて一定値となるという結果³³⁾や、乾式粉碎したカオリンの溶解速度が、比表面積の極大値到達以降でも増大しているという³⁴⁾。また、火山性アパタイトの微粉碎に伴う溶解性の向上により、リン酸肥料を製造する技術は、既に工業的に応用されている³⁵⁾。更に、難溶解性有機物のメカノケミカル効果による易溶化は、薬剤などへの応用が期待されている³⁶⁾。なお、この溶解性については、後の3の項(素材プロセッシングへの応用)でも述べる。

(F)強度

モルタルに混ぜる砂やコンクリート骨材としての高炉スラグを粉碎によって細かくし、あるいは、無定形化すると、モルタルやコンクリートの強度が向上するという報告がある³⁷⁾。但し、エネルギー的にはクリンカーそのものを粉碎し、活性化した方が効率が良いとする意見もある。また、ケイ酸アルミニウム焼結体の強度に及ぼす粉碎の効果については、高強度を得るには比較的短時間の粉碎処理が望ましいという結果もある³⁸⁾。

2.7 非加熱での固相合成

一般に、固相間でのメカノケミカル反応は、原子・分子レベルでの相互拡散と不可逆過程が維持される場合達成される。但し、固相間における拡散は、転位密度、格子欠陥分布など、いわゆる機械的活性の分布に依存し、通常、その速度は非常に遅く、従って、メカノケミカル反応はなかなか起こり難い³⁹⁾。また、ここで得られる反応生成物は、熱的作用では得られない特殊な特性を持つ。固相反応の形態は、付加・置換反応、固溶反応な

どがあり、これまでも、多くの研究報告がある。

(A)付加・置換反応

固相間におけるメカノケミカル付加・置換反応の例としては、シリカ (SiO_2) と各種炭酸塩共存下での粉碎による Na, Ca, Mg ケイ酸塩の生成⁴⁰⁾, シリカと石灰石の粉碎による $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の合成, SiO_2 -カオリナイト- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合物からのセメント成分の合成などの検討例⁴¹⁾がある。また、Table 2には、 CaO および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と各種金属酸化物との反応例と標準生成自由エネルギー変化の値を示す⁴²⁾。いずれの反応系の場合も標準生成自由エネルギー変化の符号は(−)であり、標準生成自由エネルギー変化の絶対値の大きさに応じて反応は速やかに進行する。ここに示す反応系では、標準生成自由エネルギー変化を基にして評価すると、同一物質をメカノケミカル合成する場合には、概して、金属酸化物よりはメタ金属酸の形態が有利であること、また、メタ金属酸に対しては CaO の方が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ より有利であるといえる。一方、過去における研究では、水酸化物は粉碎により無定形化されやすい場合が多く、共存物

質とのメカノケミカル反応を呈し易い。一例として、 CaO あるいは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とカオリナイト ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) とのメカノケミカル反応をX線回折法によって確認した結果を Fig. 8に示す⁴³⁾。同

Table 2 The isobaric-isothermic potentials for the reactions of calcium oxide with anhydrous and hydrated oxides

Reaction	ΔG_{298}° [kJ/mol]
$\text{CaO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{O}_4$	-23.0
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-30.5
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-76.3
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$	-114.1
$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$	-89.4
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-173.5
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-33.0
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{CaSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-117.2
$\text{CaO} + \text{TiO}_2 = \text{CaTiO}_3$	-89.8
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{TiO}_3 = \text{CaTiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-164.2
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{TiO}_2 = \text{CaTiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-33.9
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{TiO}_3 = \text{CaTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-108.2
$\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 = \text{CaTiSiO}_5$	-118.3
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{TiO}_3 = \text{CaTiSiO}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$	-213.2
$\text{CaO} + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{CaV}_2\text{O}_6$	-145.2
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{V}_2\text{O}_6 = \text{CaV}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-138.3
$\text{CaO} + \text{WO}_3 = \text{CaWO}_4$	-166.0
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{WO}_4 = \text{CaWO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-236.1

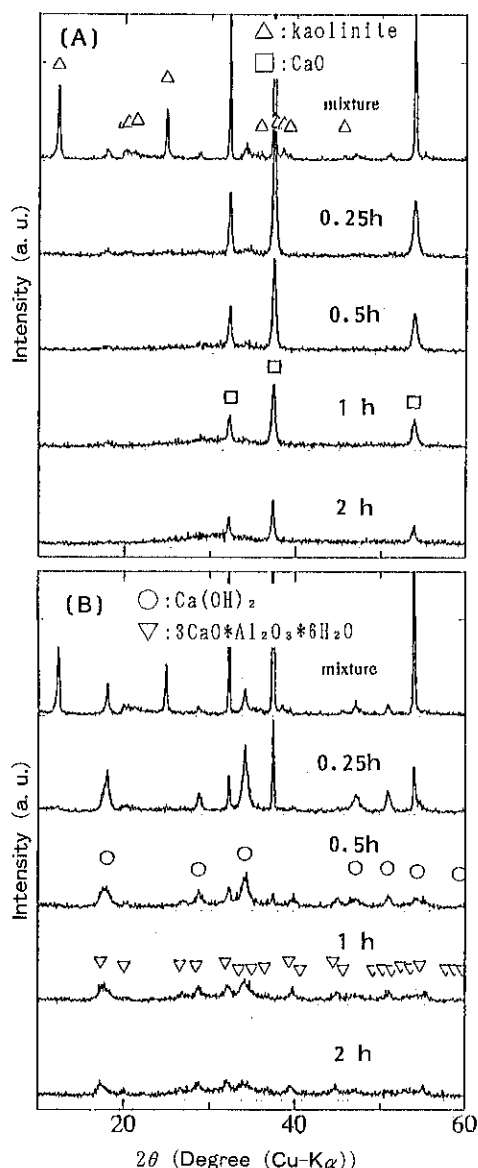
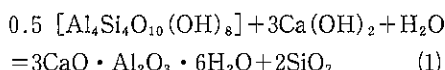


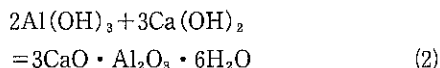
Fig. 8 X-ray diffraction patterns of mixture (A) and mixture (B) ground for various times by a planetary ball mill
(A) : CaO -kaolinite
(B) : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -kaolinite

図より、CaO から出発した場合はカオリナイトのピークは15分粉碎で殆ど消滅し、以後は2時間までの粉碎時間の範囲でCaOのみのピークしか認められない。これに対して、Ca(OH)₂から出発した場合は、15分粉碎でカオリナイトのピークが消え、また、30分粉碎するとCa(OH)₂のピーク強度が低下する。更に、1時間粉碎では3CaO・Al₂O₃・6H₂Oのピークが現れ、それ以降粉碎しても新たなピークの出現がない。このことは、カオリナイトから3CaO・Al₂O₃・6H₂Oを合成する場合は、CaOよりもCa(OH)₂の方が有利であるといえる。この場合の反応式は



で表され、標準生成自由エネルギー変化 ΔG°_{298} は、約4.3kcal/molである。したがって、上記反応は熱的には起こり得ないが、メカノケミカル反

応なるが故の産物である。これと同じ合成物を得る場合でも、出発物質が異なると、生成するまでの時間(エネルギー)が異なる。例えば、Ca(OH)₂とギブサイト(Al(OH)₃)の組み合わせによるメカノケミカル反応では、反応式は



で示され、 ΔG°_{298} は、約0.5kcal/molである。この反応系も熱的作用では進行しないが、先のCa(OH)₂-カオリナイト系の標準生成自由エネルギー変化の値より小さく、したがって、Fig. 9に示すように、同一粉碎条件では、Ca(OH)₂-Al(OH)₃系の方が短時間(少ないエネルギー)で3CaO・Al₂O₃・6H₂Oが合成できる。その他、LiOHとFeO(OH)の2つの水酸化物から高性能リチウムフェライトがメカノケミカル合成できる⁴⁴⁾という報告があるし、水酸基の挙動が複酸化物合成反応に重

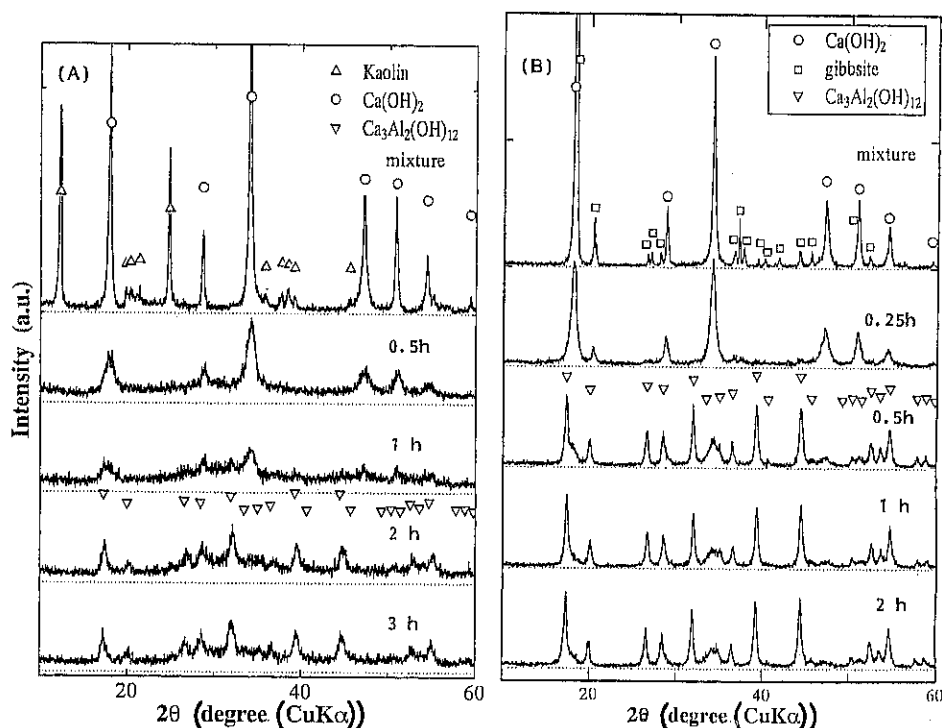


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of mixture (A) and mixture (B) ground for various times by a planetary ball mill.

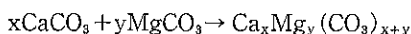
(A) : Ca(OH)₂-kaolinite

(B) : Ca(OH)₂-gibbsite

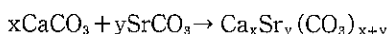
要な役割を果たしているという例が多い。前述したタルクの粉碎における(OH)基の挙動から推察されるように、モデル的には、(OH)基離脱後のサイトに他の原子が置換することによって合成反応が達成されるという考え方ができる。

(B)固溶反応

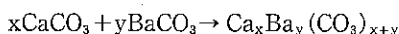
難溶性炭酸塩を混合粉碎すると混晶が生成する。例として



(3): calcite 型混晶



(4): aragonite 型混晶



(5): x の値により両型の混晶

等である⁴⁵⁾。また、 CaCO_3 と水溶性 Li, Na, K, Rb などの硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩とを混合粉碎すると、ある程度反応する。

2.8 熱分解

粉碎による固体の分解反応に関しては、例えば、粉碎した炭酸カルシウム(CaCO_3)やドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)を加熱すると、概して粉碎時間の増大と共に熱分解が容易に進行し、分解過程で CO_2 ガスを発生する^{46,47)}。また、カオリナイトを粉碎すると無定形化すると共に構造水の放出温度が低下する。粉碎過程での水分は約12.9%で一定であることから、化学的分解ではないもの²⁾と考えられる。

2.9 加熱支援による固相合成

固体の粉碎に伴う機械的活性ないしはメカノケミカル効果は、物質の加熱による合成反応にも影響する。前掲した焼結性の向上が良い例であり、それ以外にも多くの研究例がある。例えば、 MgO の摩砕処理により焼結密度が約40%も増大するという報告²⁸⁾、 TiO_2 や ZrO_2 の爆発による活性化⁴⁸⁾また、セラミックス原料を粉碎することによって焼結温度が低下する例として、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - SiO_2 系からの MgOSiO_2 合成、 PbO - TiO_2 系からの PbTiO_3 の合成、 TiO_2 - ZnO 系からの ZnTiO_3 などの合成⁴⁹⁾、 TiO_2 と $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ から BaTiO_3 の合成⁵⁰⁾、酸化物および炭化物混合系からの高温超伝導セラミックスの合成⁵¹⁻⁵³⁾など、多

くの研究報告がある。非酸化物セラミックスの焼結性向上を目的としたメカノケミカル効果の応用についても幾つか報告がある。例えば、落重法による AlN 、 B_4C 、 SiC などの活性化に伴う機械的強度の増大⁵⁴⁾、 Si_3N_4 の湿式摩砕による超微粒子化⁵⁵⁾等が挙げられる。焼結過程での固相合成反応機構は必ずしも同一であるとはいえず、系毎に異なるものと思われるが、基本的には、粉碎による結晶構造変化と、それに伴うメカノケミカル活性の発現が焼成過程での固相反応に大きく影響しているものと思われる。その一つの例として、カオリナイトとギブサイト系からムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)を合成した例⁵⁶⁾を以下に示す。Fig.10には、出発物質(混合物)の粉碎過程でのX線回折パターンを示す。同図より、約60min 粉碎で鉱物の結晶構造は無定形化することがわかる。この内、未粉碎物と120min 粉碎産物を例に挙げ、焼成後のX線回折パターンをFig.11に示す。同図より、未粉碎物では1923Kで漸くムライト均一相が得られるのに対し、粉碎産物では400Kも低い1523Kで既に

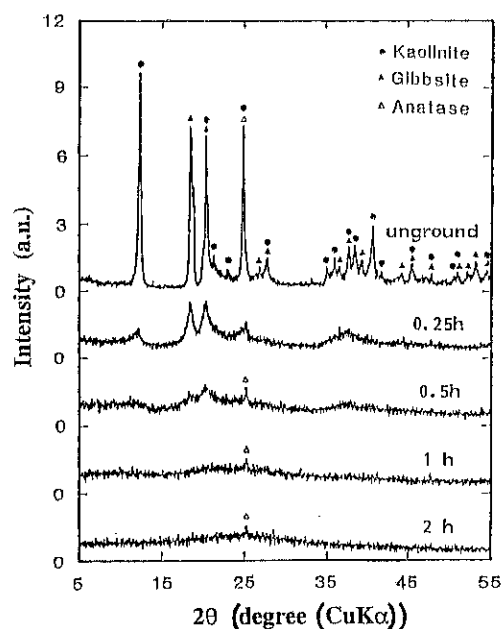


Fig.10 X-ray diffraction patterns of kaolinite-gibbsite mixture ground for various times by a planetary ball mill.

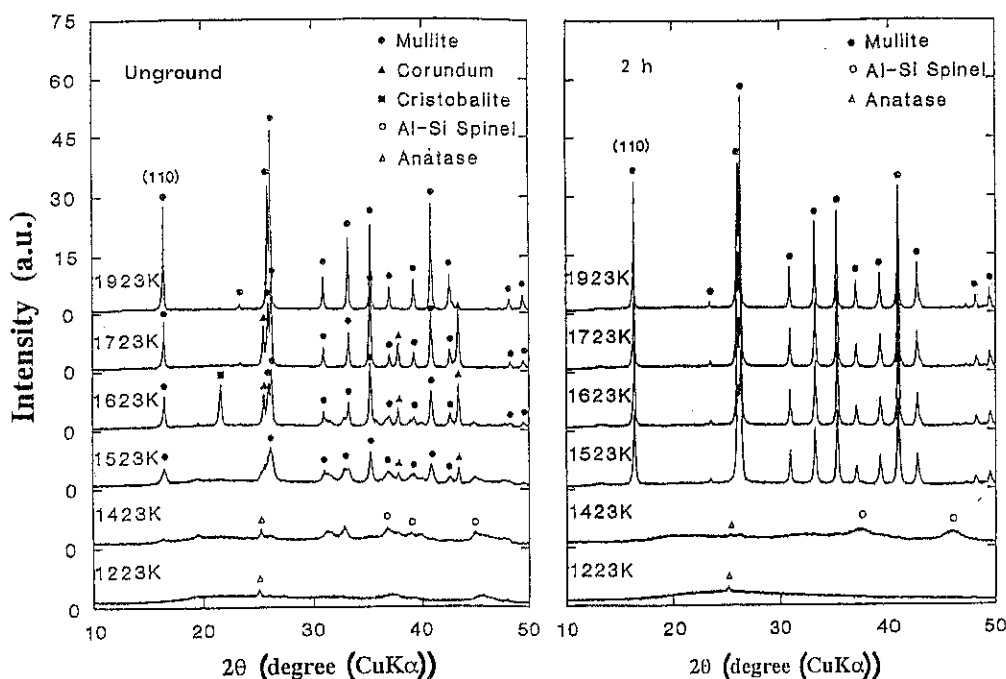


Fig.11 X-ray diffraction patterns of bodies sintered from the mixture unground and ground for 2h by a planetary ball mill.

ムライト均一相となる。混合物の粉碎処理によって均一組成の前駆体ともいえる状態にできることや、YBCO 系超伝導セラミックス、コーディエライトの合成においても、焼結体諸特性が、改善されるという報告^{57,58)}がある。

3. 素材プロセッシングへの応用

3.1 有価物分離

鉍石の選鉍においては、予備処理として各種成分が単体分離するのに最低限必要な程度の粉碎が行われるのが一般的である。この粉碎操作では、粉碎機を稼働する上で多大な電力・エネルギーが投入され、また、これに引き続く製錬工程でも、精鉍の溶解や融解工程があり、多大な電力・熱エネルギーが必要となる。この一連の選鉍製錬工程において、鉍石の予備的粉碎処理時に、メカノケミカル効果を利用することで生産コストが大幅に低下することが期待できるし、これまでに多くの研究報告がある⁵⁹⁾。但し、従来の研究は、物質を

単に粉碎し、そこで発現する活性を利用するという形態であった。最近、特定成分の分離に第2成分を添加し、メカノケミカル反応を誘起させて、鉍石あるいは物質中の特定成分を分離容易な形にし、溶媒抽出など、従来の簡単な化学的分離手段によって有価物を回収する試みがある。

以下には、素材プロセッシングへの応用として、素材中の有価物分離へのメカノケミカル効果・反応の例を示す。

(A) セレスタイトからの炭酸ストロンチウムの製造⁶⁰⁾

セレスタイトは硫酸ストロンチウムを主成分とする鉍石であり、近年の情報化社会の急速な発展に伴い、X線遮蔽剤としてブラウン管製造に欠かすことに出来ない炭酸ストロンチウムの生産量が増大している。セレスタイトから炭酸ストロンチウムを製造する方法は現在2通りあるが、いずれも高温操作が必要であり、低コスト化のためのプロセス改善が望まれている。筆者らは、メカノケミカル反応を利用して、非加熱で炭酸ストロンチウムを生成し、これを品位95%以上で精製できる

プロセスを開発した。

(B)シーライトからのタングステン塩の製造⁶¹⁾

シーライトは、その主成分組成が CaWO_4 で表され、タングステン源として重要な鉱石である。利用形態はタングステン塩とする場合が多く、タングステン酸ナトリウムもその一つである。これを製造する現行プロセスは、鉱石を炭酸ナトリウム共存の下で高温・高圧処理する方法が採られている。この製造プロセスは、エネルギー多消費型であり、低コスト化が望まれる。筆者らのグループではメカノケミカル反応を利用して非加熱でシーライトからタングステン塩を製造するプロセスを開発し、タングステンの収率を80%以上とすることを可能にした。

(C)バライトからの炭酸バリウムの製造法⁶²⁾

バライトは、 BaSO_4 を主成分とする鉱石であり、炭酸バリウムの重要な資源である。炭酸バリウムは、特殊光学ガラスやブラウン管等の製造には欠かすことが出来ない材料であり、現在は、高温還元 (約1100K) 法により硫化バリウムとして溶解した後、炭酸ガス吹き込むか、あるいは炭酸ナトリウム溶液を添加し、炭酸バリウムを析出・分離する方法を採っている。筆者らはメカノケミカル反応を利用して非加熱で炭酸バリウムを製造できる新しいプロセスを検討し、収率が80%以上に向上できることを明らかにした。

(D)重油燃焼煤に含まれるバナジウムの回収⁶³⁾

重油を燃料源とする火力発電所から大量に排出される燃焼煤 (EP-dust) 中に含まれるバナジウム (V) の回収に乾式粉碎が有効であるという例を示す。Fig. 12は、3種類の実験室規模の粉碎機を利用し、EP-dustを乾式粉碎した後、水により抽出したVの収率と粉碎時間の関係を示している。これより、未粉碎では、Vの収率はたかだか15%程度に過ぎないが、簡単な粉碎処理で、収率90%以上となり、同物質の回収率が大幅に改善されることがわかる。これは、EP-dustに含まれる V_2O_5 が共存する $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ とメカノケミカル反応を呈し、水に可溶性化合物が生成したことによる。

(E)硫化銅からの銅の浸出⁶⁴⁾

黄銅鉱は世界に広く分布する重要な銅鉱石であり、古くから湿式 (酸浸出) による銅製錬が行われてきた。酸浸出には、酸化剤として FeCl_3 等を用

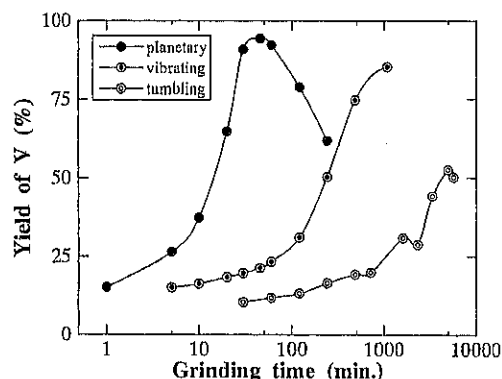


Fig.12 Changes in yield of vanadium dissolved in water from EP dust with grinding time for the specimens ground under dry condition using three different mills.

い、高温 (約373K) で処理する方法が一般的である。筆者らは、より低温度での銅浸出を目指し、安価で、安全に、かつ取り扱いが容易な試薬共存の下、機械的活性支援下での新しい銅浸出法を提案した。それによると、収率向上にはある程度の微粉化が必要であり、また、酸浸出温度は330Kで、銅浸出率 (収率) が95%以上となることを見いだした。

(F)その他

同様の手法で、ボーキサイト、タンタライト、コロンバイトなどから、Al、レアメタル等の有価金属を分離することも試みられている⁶⁵⁾。更に、今後ますます増大するであろう使用済み材料ないしは産業廃棄物の処理においても、含有する有価物あるいは目的成分を分離回収する手段として、メカノケミカル反応に期待が寄せられる。その一つ具体例として、廃棄物としてその処理が問題視されているものの一つである PCB (Poly-Chlorinated-Biphenyl) についても、 CaO 共存下での粉碎により無害な形に分解することができる⁶⁶⁾。

3.2 鉄鉱石還元反応の促進

混合粉碎法を直接製鉄法の一つである Fast-met プロセスに応用しようとする研究がある⁶⁷⁾。それによると、例えば、 Fe_2O_3 と C (グラファイト) あるいは石炭の混合粉碎は、還元反応律速過程と

考えられるガス化反応を促進する金属鉄の触媒反応を顕著にすることや、反応速度・最終反応率の上昇、反応の見かけの活性化エネルギーの大幅な低下をもたらす等、興味ある結果を得ている。ここで起こる現象は、メカノケミカル反応というよりは機械的活性による効果の範疇に入ると思われ、混合粉碎によって、組成の均一化が達成された結果であるが、それだけでは還元挙動を十分に説明できない点もある。Fastmet プロセスは、将来、使用量が増大することが予想されるスクラップについて、含有銅などトラップエレメントの希釈原料の供給プロセスとしても適当であり、今後引き続き基礎的な研究が必要である。

4. むすび

本稿では、主として無機物質・鉱石に着目したメカノケミストリーと素材工学に関し、主として筆者らの研究を中心に、既往の研究を含めて解説した。

既に、合成化学、医薬や触媒等の分野をはじめとして、かなり多くの分野でメカノケミカルな方法を利用した新しい物質創製の研究が試みられている。機械的手段によって固体に起こる物理化学的变化が、周囲の気体、液体、固体との相互作用を促進して、従来、極限状態だけでしか起こらなかった現象を容易に起こすとか、あるいは、化学的作用を異常に促進させることが徐々に解明されつつあり、メカノケミストリーの意義と内容が一層認識されるようになった。また、これによって従来解釈のできなかった事象の解明も可能になるであろう。メカノケミカルプロセスが、実用化という段階まで発展するようになれば、既存のプロセスの見直しと、効率化のための専用装置の開発など、工学的にも更に重要な意味を持つようになる。「粉碎」操作の副産物として用いられてきたメカノケミカル効果から、同効果を積極的に利用しようとする取り組みに変わってきている。“はじめに”でも述べたが、天然物から人工物質へと対象を広げ、また、近年の材料評価・分析技術の進展によるところ大であるが、マクロなスケールの定性的評価から、原子・分子というミクロなスケールでの定量的評価へと変遷している。微粉体特性の中でも、特に微妙で扱いにくい構造敏感性に深

く関わるメカノケミカル現象を更に追求するには、例えば、粉碎機内での媒体（ボール）の衝突現象と局所的な温度、圧力の計測が必要になるであろうし、また、試料表面のトポケミカルな分析や、結晶構造と化学反応性との相関に関する詳細な検討も必要であろう。さらに、物質間のメカノケミカル反応の難易度の指標の統一的な法則の確立も重要な検討課題である。これらの点に関する基礎的ならびに応用の研究が蓄積されれば、素材の設計や粉体素材のプロセッシングのより広範囲な分野でメカノケミカルな手法が活用されるものと期待される。

参考文献

- 1) Ostwald, W. : Handbuch der allgemeinen Chemie. Vol.1, Akad. Verlagsanstalt, Leipzig 1919.
- 2) 久保揮一郎：化学工学, **30**, 292 (1966)
- 3) 例えば, Suslick, K. S., Schubert, P. F., Goodale, J. W. : J. Am. Chem. Soc., **105**, 7324 (1975) 等
- 4) 例えば, Boldyrev, V. V. et al : Z. Chem., **19**, 353 (1979) ; Boldyrev, V. V. et al ; Z. anorg. Chem., **393**, 152 (1972)等
- 5) 仙名保：粉体工学会誌, Vol.**29**, 629 (1992)
- 6) Smekal, A. G. : Proc. Int. Sym. Reactivity of Solids (ed. Hedvall, J. A.), Cotenburg 1952
- 7) Peters, K. : 1. Europ. Symp. Zerkleinern (ed. Rumpf). Verlag Chemie, Weinheim, VDI Verlag, Dusseldorf 1962
- 8) (Ed.) G. Jimbo, Y. Kuwahara and M. Senna : Proc. 4th Japan-Russia Symp. Mechanochemistry, Nagoya (Japan) 1992
- 9) 渡辺龍三：日本金属学会報, **27**, 799 (1988)
- 10) 仙名保：工業材料, **33**, 50 (1985), “メカノフュージョン”, p.13, ホソカワミクロン(株) (1989)
- 11) 仙名保：ケミカルエンジニアリング, [4], **32**(1984), “メカノフュージョン”, p.14, ホソカワミクロン(株) (1989)
- 12) Sikong, L., Hashimoto, H. and Yashima, S. : Powder Technology, **61**, 51 (1990)

- 13) Juhasz, Z. : Aufbereitungs-Technik, **10**, 558 (1974)
- 14) 桑原好孝 : 粉体工学会誌, **30**, 38 (1993)
- 15) ホソカワミクロン(株)製品案内 (CAT.NO. HGE-12), p. 3
- 16) 神保元二 : 粉体工学会誌, **22**, 380 (1985)
- 17) Lin, I. J., Nadjv, S., Grodzian, D. J. M : Minerals Sci. Engng, **7**, 313 (1975)
- 18) 高橋浩, 堤和男 : セラミックス, **2**, 99 (1967)
- 19) Takahashi, H. : Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 235 (1959)
- 20) Takahashi, H. : Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 245 (1959)
- 21) Kodama, H., Kotlyar, L. S. and Ripmeester, J. A. : Phys. Chem. Minerals, **37**, 364 (1994)
- 22) Sugiyama, K., Filio, J. M., Saito, F. and Waseda, Y. : Mineralogical J., **17**, 28 (1994)
- 23) 久保揮一郎 : 化学と工業, **16**, 901 (1963)
- 24) Shinohara, A. H., Kasai, E., Sugiyama, K., Saito, F. and Waseda, Y. : Adv. Pow. Techn., **4**, 311 (1993)
- 25) 菅沼彰, 藤井泰久, 濱田俊孝 : 粉碎, No.34, 4 (1990)
- 26) Kasai, E., Mimura, H., Sugiyama, K., Saito, F., Akiba, K. and Waseda, Y. : Adv. Pow. Technol., **5**, 189 (1994); Zhang, Q., Kasai, E., Mimura, H. and Saito, F. : ibid, **5**, 289 (1994)
- 27) 安江任, 荒井康夫 : 日化, p.1626 (1977)
- 28) Schrader, R. : Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., Nr.5, 51 (1966)
- 29) Schrader, R., Kreschke : Silikat-tech., **18**, 239 (1967)
- 30) 池上隆康, 垣尾寿彦, 千田幸雄, 守吉祐介 : 粉体および粉末冶金, **31**, 774 (1984)
- 31) Matthes, F., Mobius, R., Steinbrecher, B. and Zingler, F. : Chem. Tech., **23**, 270 (1971)
- 32) Szantho, E. V. and Schultess, W. : Erzmetall, **22**, 465 (1969)
- 33) Naeser, G. : Arkiv fur Eisenhüttenwesen, **34**, 871 (1963)
- 34) Gregg, S. J., Parker, T. W. and Stephens, M. J. : J. Appl. Chem., **4**, 633 (1954)
- 35) Heinicke, G. : Wiss. Fortschritt, **31**, 150 (1981)
- 36) 仲井由宜 : 粉体工学会誌, **16**, 473 (1977)
- 37) 佐藤和義, 原幹和, 谷中秀臣 : 鉄と鋼, **73**, S-777 (1987)
- 38) Naeser, G., Scholz, W. and Friedler, A. ; Ber. d. Keram. Ges., **39**, 280 (1962)
- 39) Juhasz, A. Z., Opoczky, L. : "Mechanical Activation of Minerals by Grinding : Pulverizing and Morphology of Particles", Akademiai Kiado, Budapest, p.165 (1990)
- 40) Peters, K. : Symp. Zerkleinern, **78** (1967)
- 41) Mehta, P. K. : Rock Products, May, **84** (1971)
- 42) Avvakumov, E. G., Devyatkina, E. T., Kosova, N. V. : Proc. 1st Inter. Confere. Mechanochemistry (InCoMe'93), Kosice, Vol.2, 91 (1993)
- 43) Peruch, R. V., Filio, J.M., 齋藤文良 : 第30回夏期シンポジウム講演要旨集 (粉体工学会), **44** (1994)
- 44) I. M. Fernandez-Rodrigues et al : J. Mater. Sci., **23**, 2971 (1989)
- 45) 久保揮一郎 : 化学と工業, **16**, 901 (1963)
- 46) Naeser, G., Scholz, W. : Ber. d. Keram. Ges., **39**, 106 (1962)
- 47) Itabashi, D., Sugiyama, K., Kasai, E., Saito, F. : J. Chem. Eng. Japan, **27**, 279 (1994)
- 48) 伊ヶ崎文和, 内田邦夫, 後藤昭博, 河村光隆, 藤原修三 : 粉体工学会誌, **20**, 717 (1983)
- 49) Liao, J. F., Isobe, T., Senna, M. : Proc. 4th Japan-Russia Symp. Mechanochemistry, Nagoya, 117 (1992)
- 50) 阿部修実, 鈴木康之 : 粉体工学会誌 : **31**, 176 (1994)
- 51) 淡野正信 : 東北大学学位論文, (1992)
- 52) 横山豊和, 吉田宜史, 近藤光, 内藤牧男, 吉川雅浩, 神谷秀博, 神保元二 : 粉体工学会誌, **28**, 501 (1991)
- 53) Ryu, H. J., Sugiyama, K., Kasai, E., Shindo, D., Saito, F. : J. Chem. Eng. Japan, **26**, 627 (1993)
- 54) Kawada, K., Onoda, A. : J. Amer. Ceram.

- Soc., 59, 1151 (1980)
- 55) 鈴木和夫, 桑原好孝, 水野正雄: 粉体工学会誌, 20, 82 (1983)
- 56) Ryu, H. J., Kasai, E., Saito, F.: MMIJ, 108, 221 (1992); Ryu, H. J., Kasai, E., Sugiyama, K., Saito, F., Waseda, Y.: Particulate Sci. Techn. 11, 157 (1993)
- 57) Ryu, H. J., Kasai, E., Sugiyama, K., Saito, F.: Proc. 4th Inter. Symp. Advanced Nuclear Energy Research, Mito, p.94 (1992)
- 58) Filio, J. M., Sugiyama, K., Kasai, E., Saito, F.: J. Chem. Eng. Japan, 26, 565 (1993)
- 59) 仙名保: 化学工学の進歩 19「粉粒体工学」, 槇書店, 160 (1985)
- 60) 張其武, 吉澤友一, 齋藤文良: 化学工学会第28回秋季大会講演予定, 1995. 9. 28. (札幌)
- 61) Zhang, Q. W. and Saito, F.: 5th World Congress of Chemical Engineering, San Diego, USA, July 14-18, 1996
- 62) 張其武, 齋藤文良: 第33回粉体に関する討論会講演予定, 1995. 11. 1 (福岡)
- 63) Filio, J. M., Kasai, E., Saito, F.: J. Chem. Eng. Japan, 27, 492 (1994)
- 64) Cruz-Sanchez, E., Saito, F.: submitted to J. Chem. Eng. Japan.
- 65) Zhang, Q. W., Saito, F.: to be submitted to J. Solid State Chemistry
- 66) National Lime Association: Lime-Lites, Vol. LXI, July-December, p.14, 1994
- 67) 前雄仁, 葛西栄揮, 齋藤文良: 粉体工学会1994年度秋期研究発表会講演論文集, 11 (1994)

特許一言メモ No. 147

実用新案制度は曲り角?

実用新案出願は、1994年1月から現行の無審査制に移行したが、出願件数の大幅な減少により早くも見直し論が出るなど大きな曲り角を迎えている。

1994年に施行された現行の改正実用新案法は全く新しい法律というべきもので、無審査制を採用、保護期間も10年から6年に短縮された。また、審査がないため、出願からわずか6カ月後には登録されるが、権利行使の際には特許庁から“技術評価書”という一種の公的鑑定書をもらって権利の乱用をチェックすることになっている。

ところが、改正後の'94年11月の出願件数は1,258件で前年同月の23.8%、年累計(4~11月)でも11,305件で前年度の24.0%、というように旧法時に比べると4分の1以下の水準に落ち込んで

いる。このことが見直し論が出て来る理由である。

現行の実用新案が旧実用新案と比べると無審査とそれに伴う登録の早さはあるが、権利行使には審査に準ずる技術評価書が必要なこと。また、出願から6年の権利期間は、旧実用新案の出願から15年(但し、公告から10年)と比べるとあまりに短命とも思えるのだが……。

しかし、審査に数年かかる現状において、半年で権利化できることは技術革新の速い現在ではそれなりの効果もあるので、出願する際には従来の実用新案や特許(権利期間は出願から20年)との違いをよく理解した上で現行の実用新案か特許かの選択をすることが必要である。

(日刊工 7. 2. 16より抜粋) (特許室)

電界・振動凝集実験に関連した微粒子の計測技術

中島 耀二*
Yoji Nakajima

1. はじめに

筆者らは、強力に荷電した数 μm の捕集核粒子を激しく振動させ、その粒子の周りに浮遊したサブミクロン粒子を捕集核粒子に静電的に凝集させる捕集方式を検討している。この方式は、振動粒子（あるいは音場中に置かれた粒子）の周りに誘導される2次流によってサブミクロン粒子を捕集核粒子の近くに引き寄せ、帯電した捕集核の近傍でのみ強力に作用する静電グラディエント力を効果的に利用しようとするものである^{1,2,3)}。筆者はこの方式による微粒子の凝集速度を実測するために、捕集核の大きさと帯電量の変化を正確に測定する装置をいろいろ工夫してきた。

筆者の装置の特徴は、帯電した単一の捕集核粒子を電気力学的な手段で狭い測定空間に閉じ込めて、その捕集核粒子がサブミクロン粒子を凝集して肥大していく様子を継続的に観測できることである。この特徴は信頼性の高い凝集速度定数を簡単に測定することを可能にした反面、一般の粒子径測定や粒子電荷測定に対する汎用性を犠牲にしている。しかし、エアロゾルの荷電・除電装置や帯電粒子閉じ込め電極、さらに特別に工夫した空間フィルタ付きのレーザ速度計など、粉体やエアロゾルに関する種々の計測目的に応用できそうな部分を含むので、ここに紹介させていただく。

2. 凝集実験の概要

Fig. 1 に実験装置の概略を示した。装置の最上部に取り付けた単分散エアロゾル発生器で約40 μm のフタル酸ジオクチル(DOP)-アルコールの混合液滴を発生し、直ちに負に荷電する。この液滴のアルコールは電界カーテン中で蒸発し、不揮発性のDOPだけが残る、直径約5 μm の液滴になる。この方法によれば、数 μm の粒子としては非常に大きな電荷をもつ液滴が得られる⁴⁾。測定セル上部のシャッターを少し開いて、帯電粒子閉じ込め電極を組み込んだ測定セルの上部空間に荷電粒子を流入させる。閉じ込め電極に高圧交流が掛かっている間は荷電粒子は電極から反発力を受け、セルの測定空間には流入できない。この状態で高圧交流を一瞬だけ切るとごく少数の荷電粒子が測定空間に流入しそこに閉じ込められる。この操作によって粒子を閉じ込めたらシャッターを完全に閉じる。

閉じ込められた粒子は強く帯電しているので、Fig. 1 の測定セル部に示した平行平板電極に交流電圧（最大3.5kV_{rms}, 0.4~6.4kHz）を掛けて振動させる。この位置にはHe-Neレーザのフリンジを作っておき、その中で振動する粒子からの散乱光を解析してその粒子の粒子径と振動振幅および帯電量を測定する。この測定のための解析法に直接法とフーリエ解析法を考案したが、前者は大振幅の解析に、後者は小振幅の解析に適している。フーリエ解析法では後述のように、粒子の振動運動に適当な定常速度成分を加えると高い精度の解

* 北海道大学 工学部 物質工学専攻
(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)
TEL (011) 706-6591

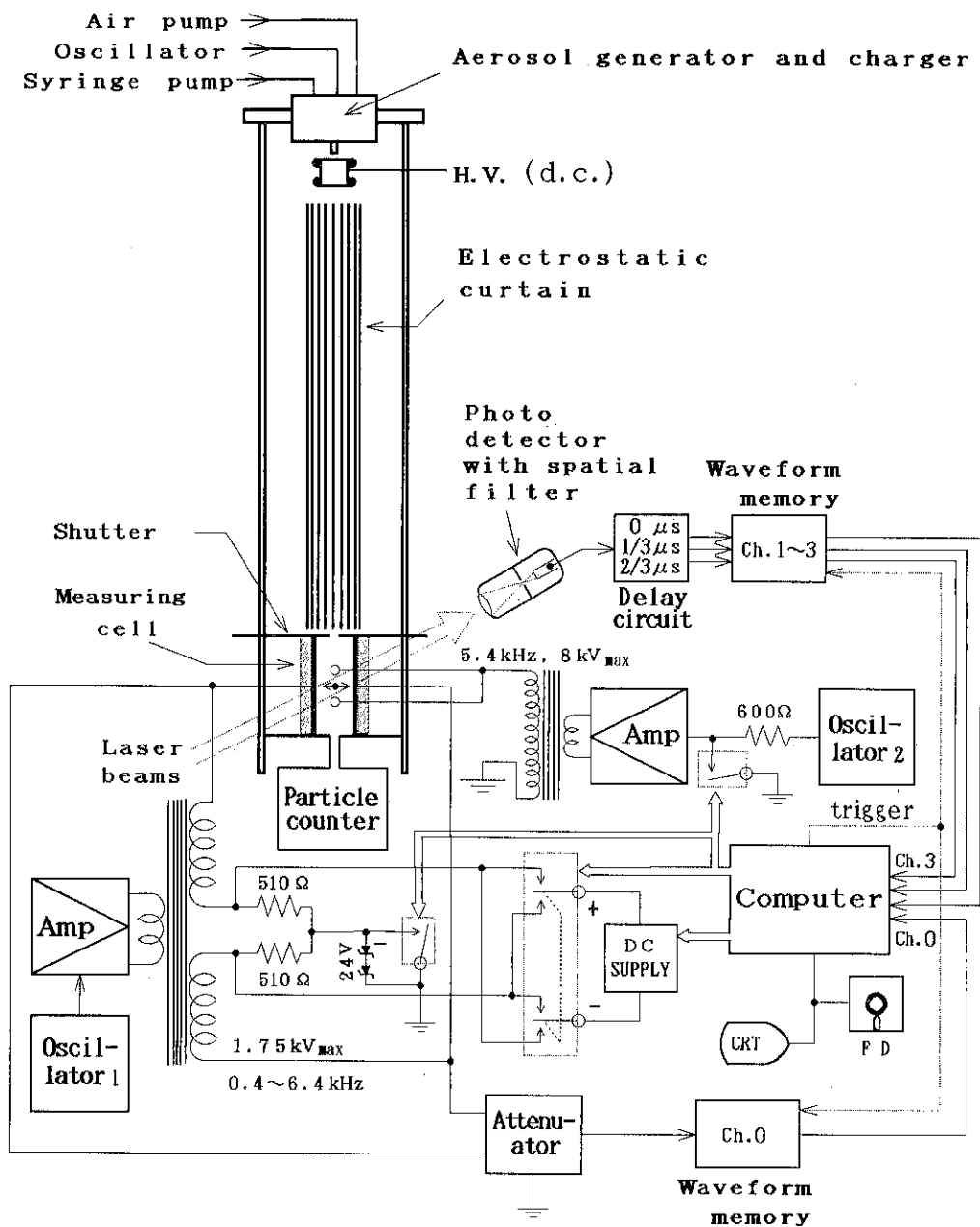


Fig. 1 Experimental Apparatus

析が可能になる。そこで Fig. 1 の装置では、光信号の波形を記憶装置 (1 μ s サンプリグ、64 kWords、4 チャンネル) に記録する際に、閉じ込め電界を約 0.1s 停止したり、粒子の運動に適切な定常成分を加えるための直流バイアスの調整や、それを必要な時点で印加するためのリレー回路がパソコンで自動制御されている。また Fig. 1 の光

検出器出力に接続した遅延回路は、1 μ s の波形記憶装置を 3 チャンネル使い、サンプル速度を実効的に 3 倍にするために設けた。これは大きな粒子振幅のときに現れる 300kHz 程度の高い周波数の信号に対処するために必要であった。

閉じ込めた粒子が一個であれば、散乱光信号は振幅が一定の非常に整った FM 波形になる。もし

複数の粒子が閉じ込められていると複数の粒子からの散乱光が干渉するため AM 変調波のような波形になるので簡単に区別できる。単一の適当な捕集核が捕らえられたらエロゾル発生器のオリフィスと供給溶液をサブミクロン粒子発生用のものに交換する。この場合、乾燥後の直径が $0.73\mu\text{m}$ の DOP 粒子になるような液滴が 210kHz のオリフィス振動数で発生される。エロゾル発生器には清浄な空気が供給され、発生したサブミクロン粒子を分散する。分散用の空気は大気中の微粒子が実験装置内に流入しないようにするためのエアバージの役目も果たしている。

この装置に組み込んだ電界カーテンはサブミクロン粒子には機能しない。このため発生したサブミクロン粒子の多くが管壁などに付着し、測定セルに到達するまでに濃度が大幅に減少する。とくにサブミクロン粒子が帯電しているとこの損失が著しいので、以前の実験では溶剤のメタノールに帯電防止剤を約 1vol % 添加した。

サブミクロン粒子は、シャッターを解放したときに捕集核粒子の周りに供給される。捕集核粒子は交流電界により振動し、サブミクロン粒子を捕らえ徐々に肥大していく。当初の計画では、サブミクロン粒子を供給しながら捕集核の粒子径と帯電量的変化を連続的に追跡する予定であったが、シャッターを解放したままでは測定部の気流が乱れ、精度の良い測定ができなかった。そこでやむを得ず、シャッターを 6 分間づつ間欠的に全開してサブミクロン粒子を供給し、その前後での捕集核の粒子径と帯電量をシャッターを閉じた状態で測定した。凝集時間を 6 分間もの長時間に選んだのは、この実験での微粒子の濃度が測定セル内ではたかだか 1000個/ml であり、凝集実験の目的には非常に希薄であるためである。凝集速度定数は凝集前後での捕集核の体積変化をサブミクロン粒子の容積濃度（＝1 個の体積×個数濃度）と凝集時間の積で除せば求められる。

この計算に必要な容積濃度を求めるためには捕集空間でのサブミクロン粒子の個数濃度と粒子径を知る必要がある。この目的に散乱光式のパーティクルカウンタ（リオン KC-01s＋希釈装置 KD-02A）を用いた。パーティクルカウンタで測定される粒子径には粒子の屈折率が関係するため、この

データからサブミクロン粒子の粒子径を求めることはできない。この実験では、パーティクルカウンタのデータをサブミクロン粒子の個数濃度の測定だけに用い、サブミクロン粒子の直径はエロゾル発生器の運転条件から算出した $0.73\mu\text{m}$ を用いた。こうして求めた結果はこの方式による凝集速度定数がブラウン凝集の数十万倍にもなることを示している。

ただし屈折率が 1.6 の粒子で校正されたパーティクルカウンタの測定ではサブミクロン粒子の中位径が $0.95\mu\text{m}$ 前後になり、DOP の屈折率が 1.48（実測）であることを考慮すると偏差が大きすぎる。これはサブミクロン粒子の除電のために混入した帯電防止剤に不揮発成分が含まれていたためかもしれない。もしそうなら計算に用いたサブミクロン粒子の粒子径は小さすぎ、上記の凝集速度定数は数分の 1 の値に修正されるべきである。現在の実験装置では帯電防止剤を使用せず、後述の荷電装置を除電器として作動させ、サブミクロン粒子の電荷を除去するように改良した。

3. 静電気関連装置

上記の実験で用いた静電気関連装置は用途が特殊であるために市販されていなかったり、市販されていても高価なので、筆者はありあわせの部品を使って自作した。ここではエロゾル荷電（除電）装置と変形四重極電界による粒子閉じ込め電極について説明する。

3.1 液滴荷電（除電）装置

前節で述べたように、エロゾル発生器から噴出した直後の溶剤を含む大きな液滴に荷電し、それを乾燥すると非常に大きな比電荷を持った数 μm の液滴を得ることができる。Fig. 2 に示した装置は、市販のエロゾル発生器（tsi MODEL3050）の先端に取り付けて、液滴粒子を荷電する目的に製作した。

不揮発性の液を適当な溶剤に溶かし、それを振動するマイクロオリフィスから液柱状に噴出させると、液柱は振動の 1 周期ごとにちぎられ、体積が一定の液滴粒子が作られる。この液滴粒子は白金製のノズル①の中央部を気流とともに吹き出て来る。白金ノズルは接地してあるので、内径 8mm 、

肉厚1mmの石英ガラス管③で遮蔽された電極②（幅3mmの銅箔テープ）に交流高圧（5.7kHz、10kV程度）を印加するとガラス管の内壁には交流沿面放電によりプラズマが発生する。本体の下方に設けたリング電極④に直流高電圧（最大±25kV程度）を掛けると、その極性と逆の単極性イオンがプラズマから引き出され、それがリング電極④に飛来する間に液滴粒子に付着する。この装置での荷電はボクサチャージャと同様な機構（主として電界荷電）を利用しているが、荷電空間の電界強度が一樣でないために、液滴の粒子径が揃っていても液滴の荷電は分布する。しかし電界が局部的に非常に高いので個々の粒子の荷電量は通常のボクサチャージャよりも大きい。

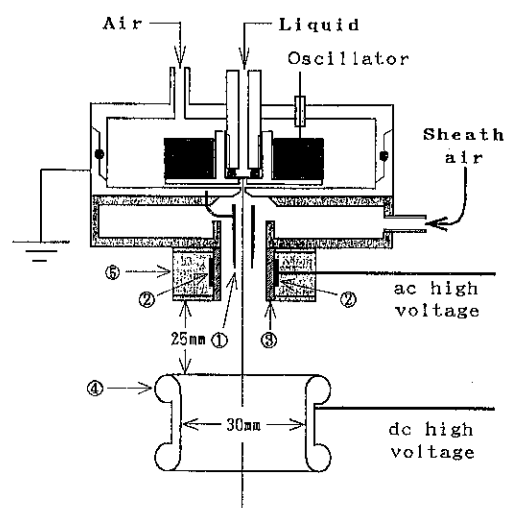
初期の荷電装置ではプラズマ発生用の電極②を設けず、リング電極④に高圧を掛けたときにノズル①の先端に生じるコロナ放電によって単極性のイオンを供給していた。その場合、負イオンは安定に供給できたが正イオンを供給しようとしてリング電極に負の高電圧を掛けると火花放電が発生しやすく実用にならなかった。このため上記のような交流沿面放電で発生するプラズマをイオン源とした。この場合には高圧交流電源の入手や製作が困難に思えるかも知れないが、小規模な実験の目的には次のようなありふれた部品で簡単に組み立てられる。

出力数10Wのオーディオアンプの放熱器のそばに電動ファンを取付けるなどして、放熱効果を強化する。未改造のままで使用すると出力トランジスタが過熱して損傷する。（負荷が抵抗性でないためアンプ内臓の保護回路が正しく作動しない。）昇圧トランスには自動車用のイグニッションコイルを容量性の負荷のもとで共振状態で使用する。共振周波数は負荷の容量によって変わるが、上記のような小面積の沿面放電の場合には共振点は無負荷の場合と大差なく、筆者の装置では約5.7kHzであった。Fig. 1の装置では同様な電源を電界カーテンや後述の帯電粒子閉じ込め電極にも利用しているが、それぞれの共振周波数は2.8kHzおよび5.4kHzであった。負荷容量が300pF以下であれば共振周波数は2～6kHzの範囲に納まるので、半固定式の発振器を自作してアンプに組み込んでしまうとよいだろう。

火花放電の発生を防ぐため、プラズマ発生用の電極②を絶縁材⑤で完全に覆う必要がある。図の装置ではエポキシ系の接着剤で固め、上下を薄い塩ビ板で押さえただけである。当初、発熱による障害を心配したが、今までの数百時間の運転では異常は生じていない。これはガラス管の内側を流れている空気による冷却効果のおかげである。

一個のイグニッションコイルによる交流沿面放電の発生能力は意外に大きく、外径10mmのガラス管の外周全体に、幅200mm程度にわたりプラズマを発生させたことがある。この場合には放電部での発熱が激しく、しばらく運転すると温度上昇のためにパイレックスガラスでは電気伝導度が上がり沿面放電が停止してしまった。このような場合には石英ガラスを使い、イグニッションコイルを冷却する必要がある。（Fig. 2の装置ではパイレックスでも支障ないと思う。）

振動オリフィス型のエロゾル発生器からの液滴は、流動帯電のために帯電している。これを除電するためラジオアイソトープを用いた除電器が市販されている。筆者の実験でもサブミクロン粒子の電荷をできるだけ小さくする必要があった。



- ① Platinum nozzle electrode
(3.2mm id, 0.2mm thick, 10mm long)
- ② Plasma exciting electrode
- ③ Quartz pipe (8mm id, 1mm thick, 8mm long)
- ④ Ring electrode (Nickel Plated)
- ⑤ Insulating material

Fig. 2 Aerosol generator and charger

当初, Fig. 2 の装置のリング電極④に低い電圧をかけ, 流動帯電を打ち消すことを試みたがうまく行かなかった。しかし経験的には, リング電極の電圧を 0 にし, 交流沿面放電を弱めると除電できることが分かった。プラズマ中の正負両イオンのうち粒子と逆符号のイオンが選択的に粒子に付着して除電されるのであろうが, 沿面放電が強すぎると除電できない理由は分からない。なお筆者の装置では個々のサブミクロン粒子の微小な電荷を求めることはできないので, 除電できたといっても平均値が 0 になったという意味である。実際には良く言われているようにボルツマン分布にしたがった電荷分布⁵⁾を持っているものと想像している。

3.2 帯電粒子閉じ込め電極

例えば光散乱法による粒子径測定で, 粒子の屈折率や電気伝導度の影響を実験的に調べようとする場合のように, 粒子を非接触で空間に保持したいことがある。もし粒子が帯電していれば, 不均等な交流電界を用いて粒子を狭い空間に閉じ込めることができる。

不均等な交流電界の中におかれた帯電粒子は単に振動するだけでなく, 電界に直流成分がなくともある特定の方向に運動する。この現象の直感的な説明は難しいが, この現象をシミュレーションで検討することは易しい。ここでは簡単な計算例で説明する。

電界はベクトル量であるが, ここでは簡単のため, その向きが常に x 方向を向いている特殊な場合を想定してスカラー量として考える。この場合, 電界 E の中の電荷 q をもった球形粒子の運動方程式は, 粒子の中心位置を x として,

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + R \frac{dx}{dt} = qE \quad (1)$$

ここで m ($=\pi D_p^3 \rho_p / 6$) は粒子の質量, R ($=3\pi\mu D_p$) は流体の抗力係数である。もし電界が空間的に一様な角周波数 ω の交流電界であれば, $E = E_0 \sin(\omega t)$ とおいて(1)式の定常振動解を求めると

$$x = \frac{-E_0 q}{\omega \sqrt{R^2 + (m\omega)^2}} \cos(\omega t - \phi),$$

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{m\omega}{R} \right] \quad (2)$$

が得られる。しかし E が空間的に分布していると(1)式は簡単には解けない。そこで粒子の初期位置を x 座標の原点に選び, その付近で E が次式で近似できる場合を考える。

$$E = (E_0 + sx) \sin(\omega t) \quad (3)$$

$x \approx 0$ なので $E_0 \gg |sx|$ とすれば, 粒子の運動の主要項は(2)式で表せるはずである。そこで(2)式の x を(3)式に代入して(1)式の外力項(右辺)を計算すると

$$qE = E_0 \left[q \sin(\omega t) - \frac{sq^2 m}{2R^3 \{1 + \tan^2(\phi)\}} \right. \\ \left. + (2 \text{ 倍高調波項}) \right] \quad (4)$$

なお, 2 倍高調波項は粒子の運動にほとんど影響しないので省略した。

(4)式は, 粒子に働く外力が正弦波項だけでなく, 定常項も含んでいることを示している。(4)式で与えられる外力に対する特解は

$$x = \frac{-E_0 q}{\omega \sqrt{R^2 + (m\omega)^2}} \cos(\omega t - \phi) \\ - \frac{sq^2 m E_0}{2R^3 \{1 + \tan^2(\phi)\}} t \quad (5)$$

となる。Fig. 3 は(5)式による近似計算と厳密な数値計算を比較した例であるが, $x \approx 0$ では(5)式の計算がかなりよく合っていることがわかる。

(5)式の右辺第 2 項の t の係数は粒子の定常速度成分を表す。この係数の各項のうち s 以外は正であるので, 運動の方向は粒子の電荷の符号に関係なく s の符号だけできまる。すなわち $s > 0$ なら粒子は x の小さい方向へ, $s < 0$ なら x の大きい方向に運動する。この方向はどちらの場合も電界強度が弱まる方向に一致している。このことから, 不均等な交流電界中の帯電粒子は振動しながら電界強度の弱いところに集まってくることが推論できる。なおここで言う電界強度とは交流電界の振幅(例えば(3)式では, 右辺の正弦関数の係数)のことである。電界強度が 3 次元的に分布し, しかも電界の向きが一定でない場合には遠心力も関係してくるが, 経験的に言ってこの結論は大体当て

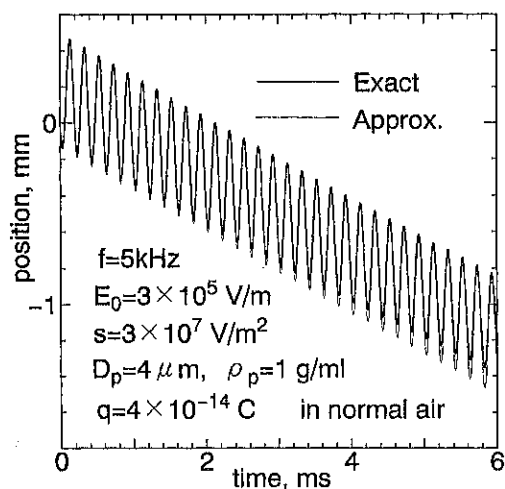


Fig. 3 Motion of charged particle in a non-uniform a.c. field

はまる。

このような効果を利用して、帯電粒子の閉じ込め装置を作ることができる⁶⁾。Fig. 4 は筆者が現

用している電極である。この電極の主要部は2本の平行な棒電極とそれを挟む平行平板電極である。棒電極には高圧交流（通常4 kV程度、5.4 kHz）が掛けられており、その電源に対して実効的に接地された平行平板電極と棒電極の間に不均等交流電界ができる。Fig. 4の側面図の網掛け部の電界を代用電荷法で計算し、等電位線と電気力線をFig. 5に示した。棒電極から放射状に出ている線が電気力線であり、それらに直交する線が等電位線である。等電位線を等高線として眺めるとFig. 5の中央部が鞍状になっているので、その中心を鞍点と呼ぶ。鞍点の電位は比較的高いが電界強度は0である。等電位線の間隔は鞍点に向かってだんだんと広がっているので、電界強度が鞍点に向かって低くなっていることがわかる。したがって帯電粒子は鞍点、つまりFig. 4の2本の棒電極の中間線上に集まることが予想できる。また凝集実験の概略で説明したように、帯電粒子閉じ込め電極は捕集核粒子の流入制御の目的にも使用されている。これはFig. 5に見られるような棒電極

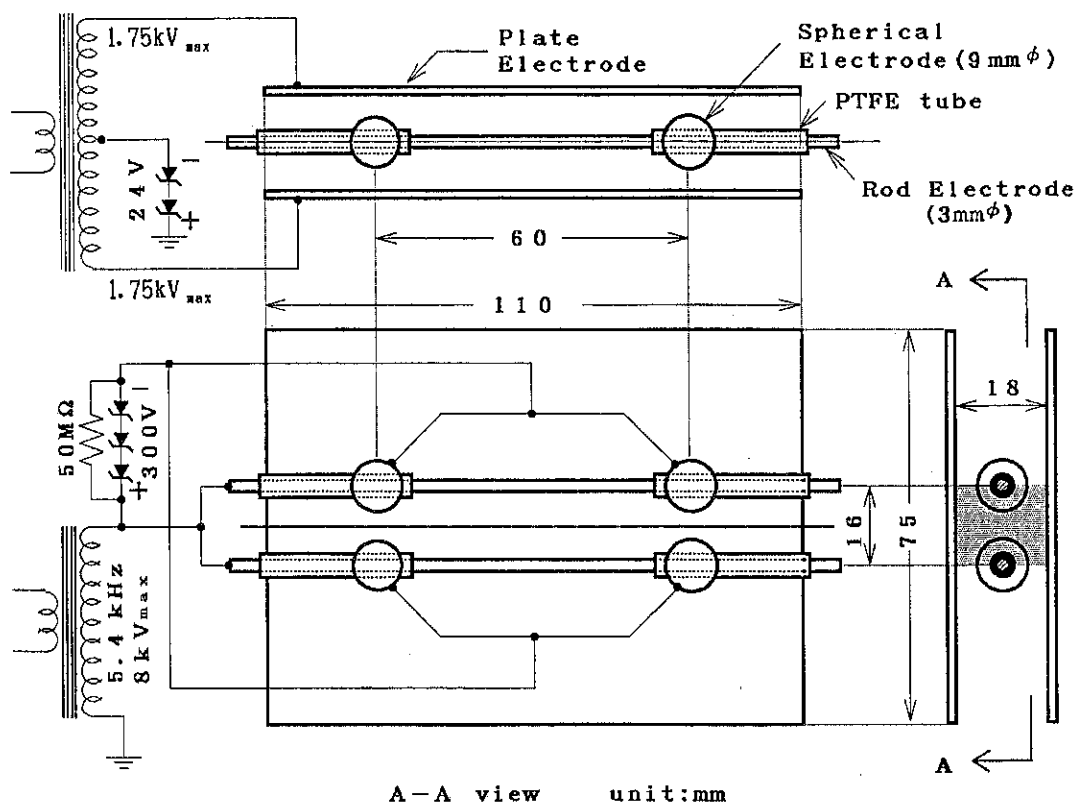


Fig. 4 Quadrupole electrodes to confine negatively charged particles

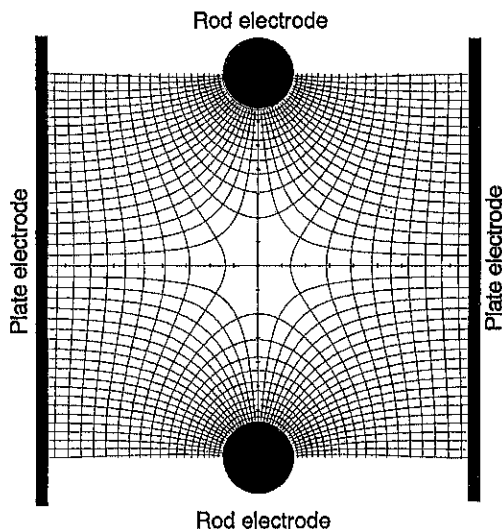


Fig. 5 Equipotential and electric force lines

の周りの電場の集中が上部棒電極の更に上側にも存在し、帯電粒子を棒電極から遠ざけるためである。しかしその効果はあまり強力ではなく、シャッターを開きすぎるとそこから流入する気流のために満足な遮蔽効果が得られない。

Fig. 4 の棒電極には 4 個の球電極がとりつけてある。この球電極には棒電極に対して直流のバイアスを掛けて、2 本の棒電極の中間線上に閉じ込めた帯電粒子が棒電極と平行な方向に移動しないように中心に抑え込む。また平行平板電極にも僅かな直流バイアスをかけ、所定位置からずれた帯電粒子を本来の位置に戻りやすくしている。筆者はこれらの直流バイアスも含め、Fig. 4 の電極配置を帯電粒子の運動のシミュレーションによって決定したが、その経験から言えば、いい加減な電極設計でも結構よく機能するように思えた。なお図中のツェナーダイオードの極性は負粒子を閉じ込める場合であって、正粒子の場合には逆転する。

筆者がこの電極で閉じ込めた液滴の大きさは 2 ~ 15 μm である。粒径の上限は電界の周波数を下げればもっと拡大できるが、下限の方はあまり見込みがない。大気中で微粒子を閉じ込めておくには気流で粒子が押し流されるのを阻止しなければならない。(5)式の第 2 項の係数、つまり定常速度項はこの阻止力の目安になる。この係数で m/R^3 は粒子径に無関係な値なので、粒子径が小さくな

ったときの影響は粒子振動の位相遅れ ϕ と粒子の電荷 q の影響を考えればよい。しかし、位相遅れはある程度小さくするとそれ以上の効果がないので、事実上は q だけの問題である。人工的に粒子を荷電しても q は粒子径が小さくなるに従い急激に小さくなる。筆者らの測定によれば微粒子が大気中で保持できる最大電荷は粒子径の 1.5 乗に比例するので、 q^2 の最大値は粒子径の 3 乗に比例することになる。このため粒子径が小さくなるにしたがって粒子の閉じ込めは極端に難しくなると想像される。しかし、例えば減圧空間でのように m/R^3 の値が大きくなる環境では、更に小さな粒子を特定の空間に閉じ込めたり、あるいは進行電場によって非接触で運搬することが可能であろう。

4. レーザ速度計 (LDV)

筆者の実験で用いているレーザ速度計 (以降、LDV と略記する) は、光散乱粒子が非常に大きいことと、微小な正弦波振動の振幅と位相が測定対象であること、の 2 点が通常の LDV と異なる。光散乱粒子が大きい事はフリンジモードの LDV ではビジリティの劣化の問題を生じるし、振幅数 μm で正弦波振動をする粒子の運動を正確に計測することは通常の LDV では容易でない。ここではこの 2 点に対する筆者の工夫を紹介する。

4.1 空間フィルタによるビジビリティの改善

LDV にはいろいろな形式があるが、調整が簡単で自作も容易なフリンジモードがよく使用される。この形式では 1 本のレーザビームから分割した等強度の 2 本のビームを適当な角度で交差させ、そこにフリンジ (干渉縞) をつくる。微粒子がそこを通過してフリンジの明暗に応じた光を散乱すると、フリンジ間隔は交差角とレーザ光の波長から正確にわかるので散乱光の周波数から粒子の速度が求められる。しかし粒子の大きさがフリンジ間隔と同程度以上になると粒子に当たる総光量が平均化されるため、粒子の散乱光がフリンジの明暗を反映し難くなる。これがビジビリティの劣化の問題である。Farmer⁷⁾の解析によれば粒子の直径がフリンジ間隔の 1.22 倍、2.24 倍…付近では測定不能になる。筆者はフリンジモードの LDV を回折理論で解析し、空間フィルタを利用したビ

ジビリティの改善法を見いだした。この方法は簡単に実行でき、数十 μm の大きな粒子の運動計測にも利用できるのここで説明する。

フリンジモードのLDVでは粒子からの散乱光をレンズで集光しフォトマルなどで散乱光強度を検出する。この際、集光レンズの焦平面上には光散乱粒子によるフラウンホーファの回折パターンができる。このパタンの計算は煩雑なので以下には結果だけを述べる。

Fig. 6のように、焦平面上の点Pの座標をレンズの中心(像主点H)を原点とした球座標で示す。ここでは簡単のため、受光器が散乱光を真正面から受光する場合、つまり集光レンズの光軸が2本の照射ビームの中間線に一致する場合だけを考える。強度 I_0 の様な照射ビームが角 α で交差してできるフリンジ内に半径 a の球形粒子があるとしよう。この粒子からの回折光が焦平面上の任意の1点Pで示す強度は⁸⁾

$$I_p = I_0 \left[\frac{a^2 k \cos^2 \theta}{f} \right]^2 \times \left\{ \Lambda_1^2(\xi_1) + \Lambda_1^2(\xi_2) + 2\Lambda_1(\xi_1)\Lambda_1(\xi_2)\cos\left[2kx \sin\frac{\alpha}{2}\right] \right\} \quad (6)$$

ここで k は光の波数($=2\pi/\text{波長}$)、 x はフリンジに直交する方向の粒子の位置である。また特殊関数 $\Lambda_1(\xi)$ の引き数は

$$\xi_1 = ak \left\{ \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \left[\sin \theta \cos \phi \cos \frac{\alpha}{2} - \cos \theta \sin \frac{\alpha}{2} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

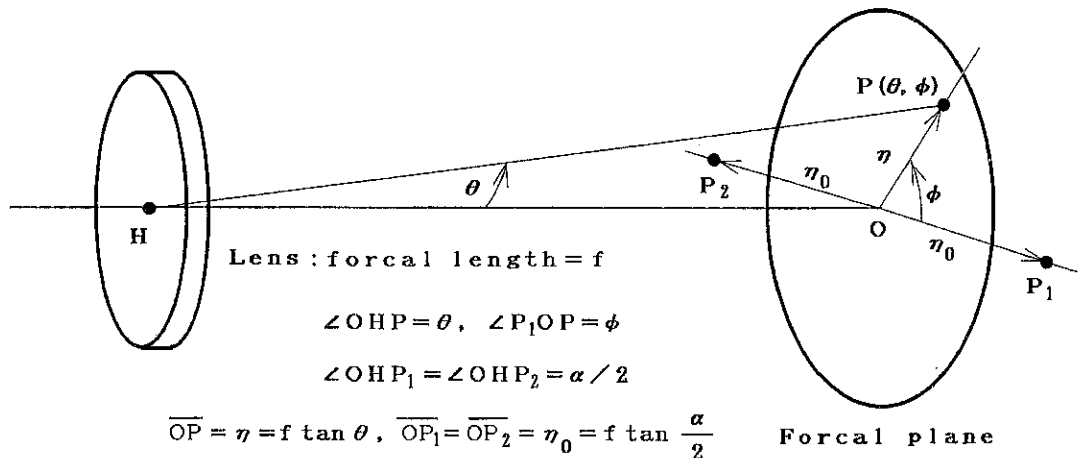


Fig. 6 Coordinates on the forcal plane

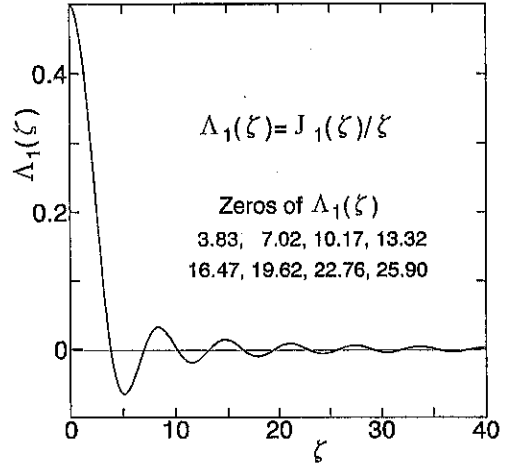


Fig. 7 Function, $\Lambda_1(\xi)$

Fig. 7 Function, $\Lambda_1(\xi)$

$$\xi_2 = ak \left\{ \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \left[\sin \theta \cos \phi \cos \frac{\alpha}{2} + \cos \theta \sin \frac{\alpha}{2} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (8)$$

なお $\Lambda_1(\xi)$ は第1種1次のベッセル関数 J_1 に関連した特殊関数であり、 $J_1(\xi)/\xi$ で定義される。この関数はFig. 7に示すように、 ξ の増加にともない正負の領域を振動しながら減衰する。

(6)式の最後の項は粒子の位置 x が移動するに伴い I_p を振動させ、ビート項と呼ばれる。粒子の速度はビート項から求められる。残りの項は有用な情報を含まず、ベダスタル項と呼ばれる。ビート項の係数 $2\Lambda_1(\xi_1) \cdot \Lambda_1(\xi_2)$ は焦平面上の位置により、正にも負にもなる。このことから、ビート成

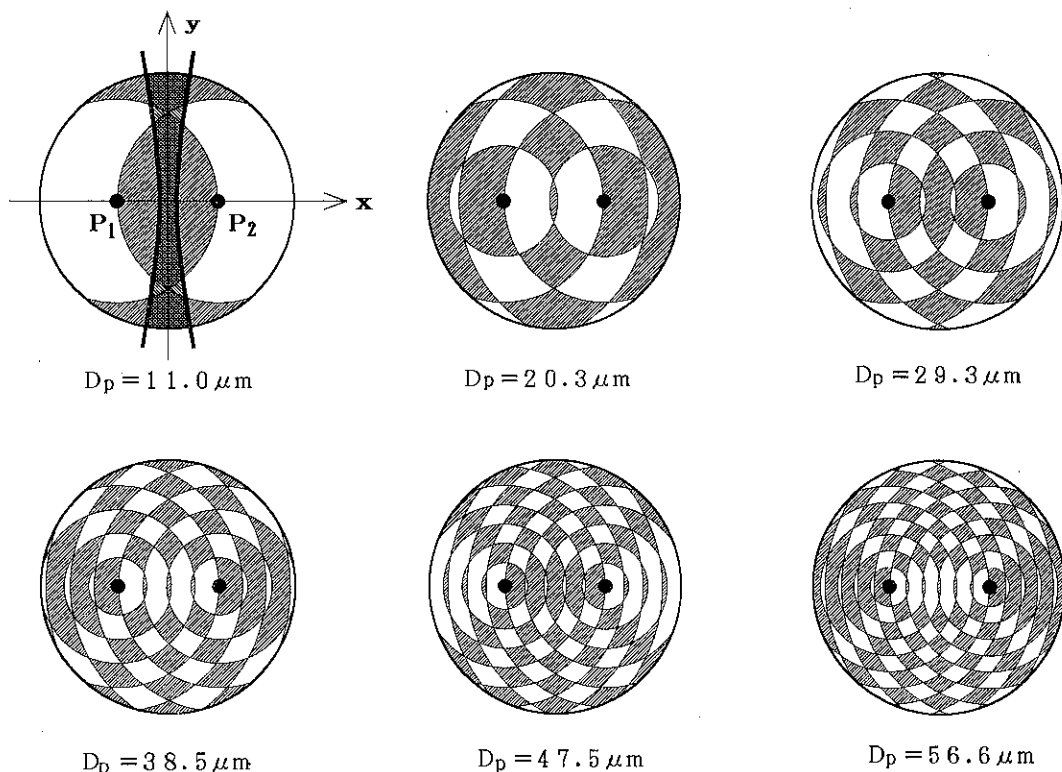


Fig. 8 Beat signal phase on the focal plane

分はすべてが同位相で振動するだけでなく、焦平面上のある領域を通過するビート成分は逆位相で振動していることがわかる。そこで焦平面に達した回折光のうち、ビート成分が同相で振動している領域だけを受光器に通過させれば、逆位相成分によるビート成分の打ち消しが起こらないので効率の良い測定ができる。

焦平面を同相領域と逆相領域に仕分けするためには $\Delta_1(\xi_1)$ と $\Delta_1(\xi_2)$ の符号を調べればよい。Fig. 6 に示した焦平面の座標は、現実の装置では $\theta < 5^\circ$ の範囲に限られ、またビーム交差角 α もせいぜい 10° である。そこで

$$\cos \theta \approx 1, \cos \frac{\alpha}{2} \approx 1, \sin \theta \approx \tan \theta,$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} \approx \tan \frac{\alpha}{2}$$

なる近似を許して(7), (8)式を変形すると,

$$\frac{f\xi_1}{ak} = \{\eta^2 + \eta_0^2 - 2\eta\eta_0 \cos \phi\}^{1/2} \quad (9)$$

$$\frac{f\xi_2}{ak} = \{\eta^2 + \eta_0^2 + 2\eta\eta_0 \cos \phi\}^{1/2} \quad (10)$$

$$\text{ここで } \eta = f \tan \theta, \eta_0 = f \tan \frac{\alpha}{2} \quad (11)$$

第2余弦定理を思い起こすと、(9), (10)式の右辺は Fig. 6 の焦平面の線分 $\overline{P_1P}$ と $\overline{P_2P}$ を表すことがわかる。したがって $\Delta_1(\xi)$ の0点を ξ_0^n ($n=1, 2, 3, \dots$) とすると、 $\Delta_1(\xi)$ の符号の反転は、焦平面上では点 P_1, P_2 を中心とする半径 $f\xi_0^n/ak$ の円周上で起こることが分かる。(ξ_0^n のはじめの幾つかの値は Fig. 7 に示してある。)

Fig. 8 は $\Delta_1(\xi_1)$ と $\Delta_1(\xi_2)$ の積が正になる領域の仕分け図である。レーザの波長 λ は $0.6328 \mu\text{m}$ 、ビーム交差角は 4° 、したがってフリンジ間隔は $9.066 \mu\text{m}$ である。 P_1, P_2 は照射ビームを遮断しなかった場合にビームが焦平面を通過する位置である。(実際には遮断しなければならない。) P_1P_2 の間隔は集光レンズの焦点距離 f に比例し、 $f=300\text{mm}$ なら 20.95mm となる。図の斜線部がビート信号が同相の領域であって、斜線部以外を通過

する光線も受光するとビート信号はかえって弱まる。Farmer の理論にしたがえば図中に D_p で示した粒子の直径では正負両位相のビート信号が互いに打ち消し合い測定不能になる。

Farmer の理論ではビジビリティをビート信号強度 (a. c. 成分) のペデスタル強度 (d. c. 成分) に対する比として定義している。この定義にしたがうとビジビリティ V は(6)式から

$$V = \frac{\iint_{\Omega} 2\Delta_1(\xi_1)\Delta_1(\xi_2)\cos^4\theta dS}{\iint_{\Omega} \{\Delta_1^2(\xi_1) + \Delta_1^2(\xi_2)\} \cos^4\theta dS} \quad (12)$$

ただし面積分は焦平面の光線が透過する部分について行う。(12)式は数値計算によらねばならない。これに対し Farmer は筆者とは別の考察から次の近似式を提案した⁷⁾。

$$V \approx 2\Delta_1 \left(kD_p \sin \frac{\alpha}{2} \right) \quad (13)$$

Fig. 9 に $\lambda = 0.6328\mu\text{m}$, $\alpha = 4^\circ$ の場合の計算結果を示した。ビジビリティが負であっても位相が逆になるだけで測定には何の障害もないが、ビジビリティが 0 に近いところでは測定が困難になる。図中の点線は Farmer の(13)式による計算結果であるが、それによれば直径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の測定は難しくなることを示している。ただし Farmer の計算では、粒子から出た回折光の全てを受光すると考えている。実際には集光レンズの口径が有限であることなどにより、散乱光のうちある範囲内に回折した部分だけが受光される。焦

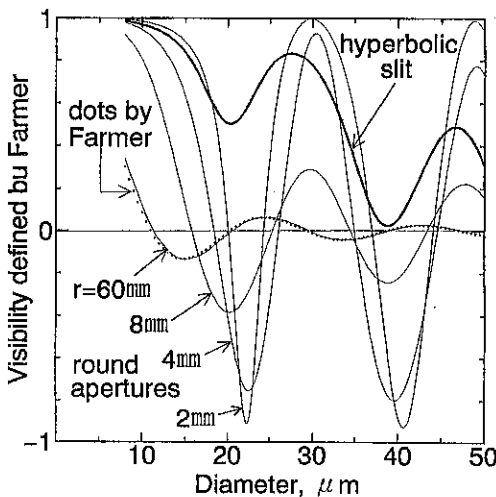


Fig. 9 Visibility variation with size

平面に設けた半径 r の円形開口は (レンズの口径が十分大きいとして) $\text{Arctan}(r/f)$ 以内に回折した光を通過させる。このことを考慮して、焦点距離 $f = 300\text{mm}$ の焦平面の中心に開けた半径 r の円形開口を(12)式の積分面にとって計算した結果を Fig. 9 の細線で示した。 $r = 60\text{mm}$ では約 11° 以内に回折した光を集光する状態に相当するが、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子に対しては全ての回折光を受光したのと事実上同じであるため Farmer の結果とよく一致する。しかし実際の装置の入射制限角はもっと小さく、照射ビームを遮断する必要上、 $\alpha/2 = 2^\circ$ ならば 1.5° 程度に選ぶであろう。この場合には $r = 8\text{mm}$ 程度になり、大きな粒子でのビジビリティは少し改善される。図示したようにビジビリティは r が小さくなるほど改善されるが、それに伴い透過光量が著しく減少してしまう。

Fig. 8 の $D_p = 11\mu\text{m}$ の領域仕分け図に重ねて描いた太い曲線は筆者がよく用いている双曲線スリット型の空間フィルタである。この双曲線は α をビーム交差角、 λ をレーザ光の波長、 f を集光レンズの焦点距離、 $D_m (> \lambda/1.6\alpha)$ を測定対象とする最大の粒子直径とすれば次のように表せる。

$$y = \pm \sqrt{\left(\frac{1.6\alpha D_m}{\lambda}\right)^2 - 1} \cdot \sqrt{x^2 - \left(\frac{f\lambda}{3.2D_m}\right)^2} \quad (14)$$

P_1, P_2 はこの双曲線の焦点になる。なお、集光レンズの焦平面に空間フィルタを置けない場合は、ビーム交点から集光レンズまでの距離が極端に短い場合を除き、レンズの前面にフィルタをおいてもかまわない。その際には(14)式の f はビーム交点からフィルタまでの距離とする。Fig. 9 の太線は双曲線スリットを使ったときのビジビリティの計算値を示す。このスリットは $\alpha = 4^\circ$, $\lambda = 0.6328\mu\text{m}$, $D_m = 35\mu\text{m}$, $f = 300\text{mm}$, $|y| \leq 26\text{mm}$ として曲線の形をきめた。図から、直径 $35\mu\text{m}$ 以下の粒子に対しては良好なビジビリティが保たれていることがわかる。しかも、散乱光強度が弱くなる直径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子に対しては、このスリットの透過光量は同図に示した $r = 8\text{mm}$ の円形開口よりかなり大きいので、感度の点から言っても円形開口より有利である。

4.2 LDV 信号の解析

筆者の実験では、単一の粒子がフリンジ内で継続的に正弦波振動しているの、LDV 信号はバースト信号ではなく完全な繰返しに近い連続信号になる。この特徴を生かした信号処理法についてはすでに幾つか報告した⁹⁻¹¹⁾。詳しい理論はそれらを参照していただくとして、ここでは微小振動の計測に適した最新の方法について解説する。

いま、粒子がフリンジに垂直な方向に一定のドリフト速度 u で移動しながら、角周波数 ω 、振幅 A で振動している場合を考える。このとき粒子の変位 x を

$$x = A \sin(\omega t - \phi) + ut + x_0 \quad (15)$$

と表せば、この粒子からのビート信号 i_b は¹²⁾

$$i_b \propto J_0(hA) \cos(\omega_d t + hx_0) + \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n-1}(hA) \left\{ \cos\{(2n-1)(\omega t - \phi) + \omega_d t + hx_0\} - \cos\{(2n-1)(\omega t - \phi) - \omega_d t - hx_0\} \right\}$$

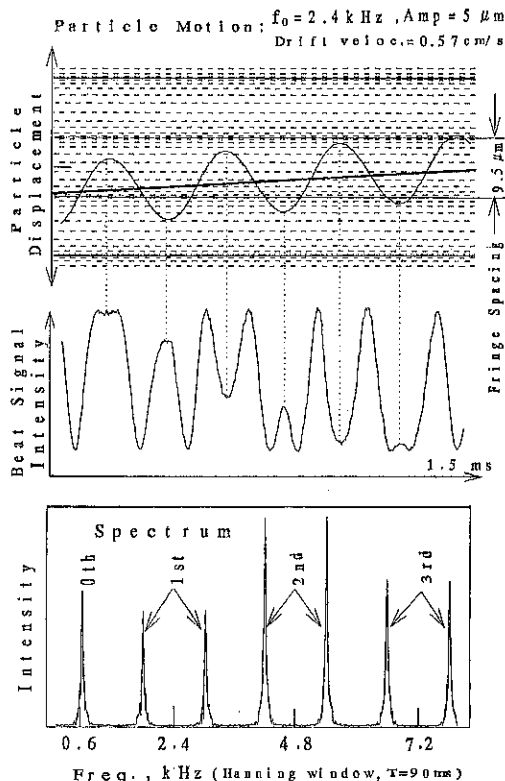


Fig.10 LDV beat signal and spectrum

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(hA) \left\{ \cos\{2n(\omega t - \phi) + \omega_d t + hx_0\} + \cos\{2n(\omega t - \phi) - \omega_d t - hx_0\} \right\} \quad (16)$$

ここで J_n は第 1 種 n 次のベッセル関数、 $h = 2\pi/\delta = 4\pi \sin(\alpha/2)/\lambda$ 、 $\omega_d = hu$ である。

(16)式はビート信号をスペクトル分解すると、角周波数 ω_d 、 $\omega \pm \omega_d$ 、 $2\omega \pm \omega_d$ 、……の位置にある無限本の線スペクトルが得られ、それらの強度は $J_0(hA)$ 、 $J_1(hA)$ 、 $J_2(hA)$ …に比例することを示している。したがってスペクトルの強度分布は粒子の振幅 A で決まる。そこで逆に、ビート信号を数値的にフーリエ変換すれば、各周波数成分の強度分布から粒子振動の振幅を求めることができる。Fig.10に間隔 $9.5\mu\text{m}$ のフリンジの中で周波数 2.4kHz 、振幅 $5\mu\text{m}$ 、ドリフト速度 0.57cm/s で運動する粒子から得られた LDV 信号の実測値とそのスペクトルを示した。スペクトル解析は粒子振動の約 200 周期分のデータにハニングウィンドウをかけて行った。 ω_d と ω がそれぞれ 0.6kHz と 2.4kHz の周波数に対応することを考慮すると、上で述べた線スペクトルが 0.6kHz 、 $2.4 \pm 0.6\text{kHz}$ 、 $4.8 \pm 0.6\text{kHz}$ …に現れていることが見て取れる。それらを順に、0 次波、1 次波、2 次波…と呼ぶことにする。筆者は 6 次波までのスペクトル強度のパターンマッチングによってフリンジ間隔の 3 倍以下の振幅を求めている。

この際、もしドリフト速度 u が 0 であれば ω_d も 0 になるので、スペクトルの 0 次波はペDESTAL 項に埋もれてしまう。 n 次波の強度は (16) 式の $J_n(hA)$ に比例するので、小さな振幅 A に対しては 0 次波と 1 次波以外の波は殆ど 0 になるため、0 次波の情報が利用できないことはパターンマッチングにとって大きな損失である。このため粒子の運動に適切な範囲のドリフト速度を与えて 0 次波の強度が求められるようにするのが得策である。

(理想的には $u = \omega/4h$ に選び、Fig.10 のように等間隔の線スペクトルが得られるようにするのがよい。) Fig.1 の装置ではスペクトル解析^{10,11)}により ω_d を監視し、それが $\omega/4$ になるように平行平板電極にかかる直流バイアスを自動制御している。こうしてフリンジ間隔の $1/100$ 程度の振幅で

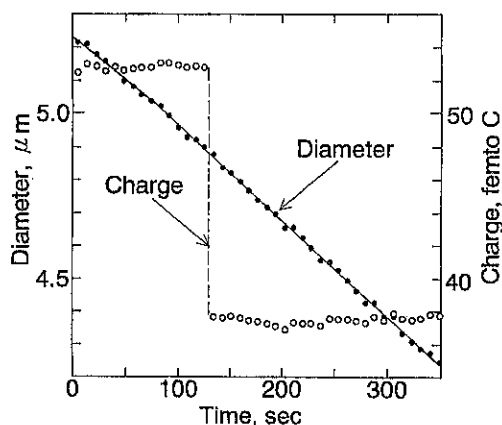


Fig.11 Changes in size and charge of evaporating droplet(Glycerol)

も10%以内の誤差で測定できるようになった。

また粒子振動の位相おくれ角 ϕ については, (16) 式で $n=1$ に相当する4種の角周波数 ($\omega \pm \omega_d$, $2\omega \pm \omega_d$) に対してビート信号をフーリエ変換し, それぞれの角周波数成分の偏角 ($-\phi \pm h\omega_d$ あるいは $-2\phi \pm h\omega_d$) から計算できる. なお4種の角周波数について偏角を求めるのは $J_1(hA)$ と $J_2(hA)$ のうちどちらか一方が0になる場合 ($hA=3.83, 5.14, 7.02\cdots$) でも対処できるようにするためである. 位相の測定誤差は, 振幅がフリンジ間隔の半分以上あれば 0.1° 程度である.

Fig.11にこの装置による測定例を示した. これは強く荷電したグリセリン液滴を蒸発させたときの粒子径と粒子の電荷の変化を追跡した結果である. 粒子径は位相遅れから, 電荷は平行平板電極に印加した交流電圧と粒子の振動振幅, および粒子径から計算できる. 粒子径は単調に減少し, 測定結果のばらつきは $\pm 10\text{nm}$ 程度に納まっている. 電荷は液滴が蒸発しても一定値を保ち, ときおり (130sec あたりで) 階段状に減少している. この例では電荷が急変する直前の電荷密度が $690 \mu\text{C}/\text{m}^2$ にもなっている, いわゆるレイリー限界で液滴が分裂したのかも知れない. しかしもしレイリー限界での液滴の分裂なら, 粒子径は少なくとも 50nm 程度減少すると思われるが, このデータでは電荷が急変した所で粒径の急変は見られない. したがってこの電荷の急変は空気の絶縁破壊に起因する気中放電の結果のように思われる. 70°C くらいの温度では DOP 液滴もゆっくり蒸発

するので同様な測定をしたことがある. その際には液滴径に明瞭な不連続減少が観測され, レイリー限界による液滴の分裂が確認された. グリセリンの表面張力はかなり大きく, $6.3 \times 10^{-2} \text{N/m}$ であるのに対し, DOP は $3.0 \times 10^{-2} \text{N/m}$ であることがこの差の原因かも知れないが, まだ結論は出ていない. Taflin ら¹³⁻¹⁵⁾は液滴の蒸発やそれに関連した界面現象を非常に込み入った装置で計測しているが, 筆者の装置をそのような目的に使用することも可能である.

参考文献

- 1) 中島耀二, 小室弥栄, 佐藤孝: 静電気学会誌, **18**, 49 (1994)
- 2) 中島耀二, 小室弥栄, 佐藤孝: 粉体工学会誌, **31**, 416 (1994)
- 3) Y. Nakajima, Y. Komuro and T. Sato: J. Electrostat., **34**, 37(1995)
- 4) 浜本伸夫, 中島耀二, 佐藤孝: 静電気学会誌, **15**, 452 (1991) および J. Electrostat. **28**, 161 (1992)
- 5) N. A. Fuchs: The mechanics of aerosols, p113 (Pergamon press, 1964)
- 6) 静電気学会編: 静電気ハンドブック, p290 (オーム社, 1981)
- 7) W. M. Farmer: Applied Optics, **11**, 2603(1972) and **13**, 610(1974)
- 8) 中島耀二, 国枝正成, 田中達夫: 北海道大学工学部研究報告, No.102, 1 (1981)
- 9) 佐藤孝, 中島耀二: 電気学会論文誌A, **110**, 473 (1990)
- 10) 中島耀二, 佐藤孝: 粉砕, No.35, 11 (1991)
- 11) Y. Nakajima and T. Sato: KONA, No.10, 161 (1992)
- 12) 中島耀二: 1992年度春期研究発表会講演要旨集 (粉体工学会), p56 (1992, 5)
- 13) D. C. Taflin and E. J. Davis: Chem. Eng. Comm., **55**, 199 (1987)
- 14) D. C. Taflin, S. H. Zhang, T. Allen and E. J. Davis: AIChE J., **34**, 1310 (1988)
- 15) D. C. Taflin, T. L. Rard and E. J. Davis: Langmuir, **5**, 376 (1989)

粉体粒子と平面間の付着力に関する研究

飯田耕太郎*
Koutaro Iida

1. はじめに

粉体の付着性は、医薬品分野においても、製剤や調剤時にこれに関与する操作は多い。たとえば、造粒、製錠においては、粒子間の付着性の存在が必須である。一方粉碎、混合、分級、製錠、カプセル充填などの製剤操作や調剤時の取り扱い、さらには服用のしやすさなどにおいて付着性が問題になる。したがって、より良い品質の固形医薬品製剤をより効率よく製造するためには、粒子の付着性をいかにコントロールするかが、成否の鍵となる場合が少なくない。そこで付着力の測定手段や付着力に影響を及ぼす因子の究明が不可欠となる。著者らは粉体の付着性において、もっとも基礎的な物性である1個粒子の付着性について詳細に検討を行うために、個別粒子分離法により粉体粒子と平面間の付着力に関する研究を行っている。

従来、粉体粒子と平面間の付着力測定法については、遠心法¹⁻⁷⁾が多く用いられているが、新しい粉体粒子と平面間の付着力測定法として“振り式衝撃分離法”を開発した。この方法は、振子の振り上げ角度および衝突板の厚さや材質を変えることにより、広い範囲にわたり衝撃加速度を変化させることができる。さらに、測定環境（特に高い温度）のコントロールが容易にできること、また

測定中に粒子の平面からの分離・残留状況を目視により観察できることなどの利点を有し、低融点有機医薬粉体と平面間の付着力測定法として非常に有用な方法であると考えられた。

本研究では、具体的には粒子と平面間の付着力が、粉体粒子あるいは下地平面の形態学的特性や、物質としての特性、さらにそれらが置かれた環境の違いなどによってどのように変化するかを系統的に調べることを目的としている。

2. 実験方法

2.1 衝撃分離法による粉体粒子と平面間の付着力測定⁸⁾

衝撃分離法に用いた振り式衝撃試験機 (PST-300, 吉田精機) の概略図を Fig. 1 に示した。衝撃ハンマーに測定セルを固定し、任意の角度から衝

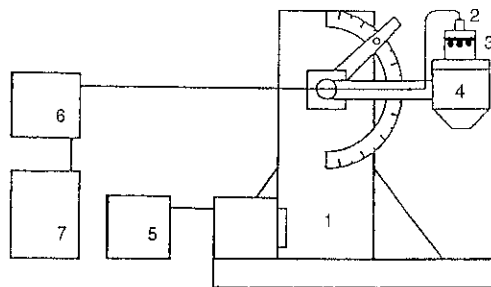


Fig. 1 Schematic Diagram of Apparatus for Pendulum Impact Method
1, impact tester; 2, pick-up for impact acceleration; 3, measuring cell; 4, impact hammer; 5, controller of impact tester; 6, charge amplifier; 7, synchroscope.

* 名城大学薬学部 製剤学教室

(〒468 名古屋市天白区八事山150)

TEL (052) 832-1781 FAX (052) 834-8780

撃板に衝突させる。このとき発生した衝撃加速度は、加速度ピックアップにより検出し、シンクロスコープ上の波形の写真撮影から求めた。下地上に粉体粒子を分散付着させ、これを測定セルに固定し、衝撃力により粒子を下地から分離させる。個々の粒子にかかる衝撃分離力は(1)式で表される。ここで、 m は1個粒子の質量、 α は衝撃加速度である。粒子質量 m は、粒子を球形と考え、その粒子径を d 、粒子の真密度を ρ とすると(1)式は(2)式で表される。

$$f = m \cdot \alpha \quad (1)$$

$$f = \frac{\pi}{6} \cdot \rho \cdot d^3 \cdot \alpha \quad (2)$$

衝撃分離前後の下地上の粒子については、画像解析装置 (Luzex 500, Nireco) により粒子径および粒子個数を測定し、分離前の着目粒子の粒子個数 a_{10} と、分離後の着目粒子の粒子個数 a_1 を各粒子径ごとに測定して粒子残留率 R を(3)式を用いて求めた。

$$R = \frac{a_1}{a_{10}} \times 100 \quad (3)$$

Fig. 2 に示すように、粒子にかかる分離力と粒子残留率の関係を対数確率プロットして粒子残留率50%の場合の分離力を求めこれを平均付着力 f_{50} とした。

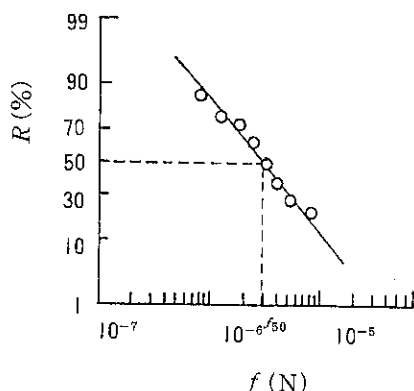


Fig. 2 Plots of Percentage of Remaining Particles against Separation Force on Log-Probability Paper for Glass Beads/Glass Plate System

3. 粒子と平面間の付着力に及ぼす形態学的効果

粉体粒子や下地平面のもつ形態学的性質により粒子と平面間の付着力がどのような変化をするかの検討をしようとした。そのために、粒子と平面間の付着挙動を、粒子形態、粒子表面や下地表面の粗度、粒子表面へ付着した微粉体や表面の小突起の影響など、形態学的性質の面から検討を行っている。

3.1 粉体粒子と平面間の付着力に及ぼす粒子形状の影響⁹⁾

Fig. 3 は種々の粒子形状を有する、数多くの粉体について、ガラス滑面下地との間で付着力測定を行い、縦軸に付着力 f_{50} 、横軸に粒子形状指数 ψ_1 をとって示したものである。ただし、粒子形状指数 ψ_1 は(4)式で示す様に粒子の投影像実面積 A を投影像最大長さ ML を直径とする円の面積で割った値で表したものである。付着力 f_{50} は(4)式で定義される粒子形状指数 ψ_1 の増加により、ほぼ指数関数的な増加を示した。

$$\psi_1 = \frac{4A}{ML^2 \cdot \pi} \quad (4)$$

不規則形の粒子と平面の接触は必ずしもすべての

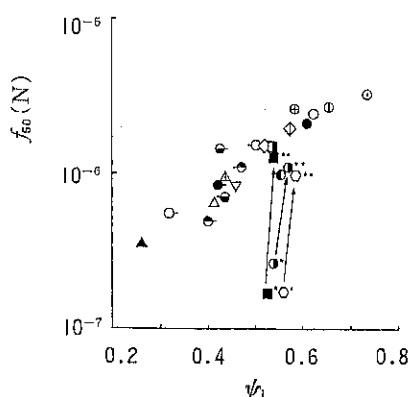


Fig. 3 Relationship between Adhesive Force f_{50} and Shape Index ψ_1

*, particles with a coat of fine particles or protuberances

**, particles after treatment with solvent

粒子が平面との接触面積を最大とする位置で行われるとは限らず、接触状態は統計的分布を持ち、粒子の突起部やエッジなどにより平面と接触する場合もある。いま、粒子と平面間の付着力が、van der Waals 力によるものと仮定したとき、粒子あるいは平面を構成する分子のすべての相互作用の加算が付着力を決定することになるが、付着力への寄与が大きい分子の対の数は粒子が球に近いほど大きくなる（粒子と平面間の平均距離が小さくなる）ためと考えられる。なお、Fig. 3 において $\log f_{50} \sim \psi_1$ の直線から外れた 3 種の粉体については次に述べる。

3.2 粒子と平面間の付着力に及ぼす粒子表面の微細構造の影響⁹⁾

粒子形状指数にはほとんど変化を与えないが、粒子表面にごく微細な粒子が付着したり、小突起の存在が認められる場合 (Fig. 3, *印) につき、付着力への影響を論じた。

3.2.1 粒子の微細な表面状態と付着力の関係⁹⁾

Fig. 3 の 3 種の粉体 (*印) について SEM 観察したところ、粒子表面には非常に多くの微粒子が付着したり、あるいは小突起が多く見られた。そこでこれらをそれぞれの溶液で処理し、微粒子や小突起を溶解除去した粒子について付着力測定を行ったところ、表面処理することにより付着力 f_{50} は約 1 オーダーほど大きくなった (Fig. 3, **

印)。これは表面処理することにより粒子表面の凹凸が消失し、粒子と下地の接触は直接的となり、付着力への寄与の大きい分子対が増加したものと考えられた。

3.2.2 微粒子の添加と付着力の関係⁹⁾

平滑表面を持つ大粒子に微粒子を添加した時の付着力の変化について調べるために、表面処理し平滑表面を持った炭酸カルシウムに炭酸カルシウムの粉碎微粒子を種々の割合で添加したものについて、ガラス滑面との間で付着力測定を行った結果を Fig. 4 に示した。微粒子の添加率が増すと付着力 f_{50} は最初急激に減少するが、添加率 0.3% 以上で付着力 f_{50} はほぼ一定となった。Fig. 5 は同様の試料について微粒子の添加量とそれに伴う大粒子の表面への被覆率の関係を SEM 写真から求めたもので、Fig. 4 との対応をみると被覆率 10% 強で付着力 f_{50} はほぼ一定となることを示している。

これらの結果から粒子表面の微粒子の存在が粒子と平面間の付着力に大きく影響を及ぼすと考えられたので、粒子と平面間の付着力の要因として van der Waals 力、 F_{vdw} が支配的であると考え、次式の適用を試みた。

$$F_{vdw} = -\frac{\hbar\omega}{8\pi z_0^2} R \quad (5)$$

ここで、 $\hbar\omega$ は Lifshitz-van der Waals 定数、 z_0 は粒子-平面間距離、 R は粒子半径あるいは 2 球

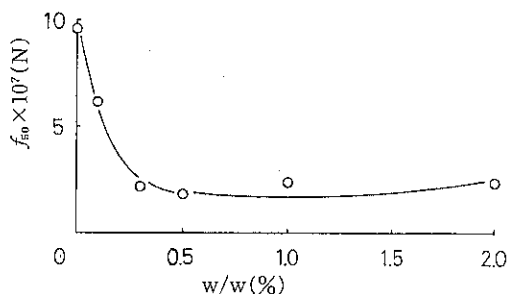


Fig. 4 Relationship between f_{50} and Percentage of Fine Particles of Calcium Carbonate Added

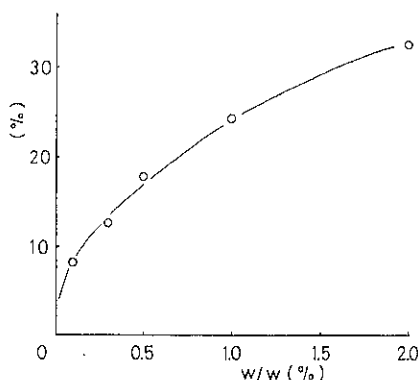


Fig. 5 Relationship between Percentage of Surface Coverage and Percentage of Fine Particles of Calcium Carbonate Added

間の F_{vdw} を考える場合は $R_1 \cdot R_2 / (R_1 + R_2)$ である。その結果、粒子表面の微粒子や小突起が、下地と（大）粒子の直接接触を妨げ粒子本体と平面間の距離を変化させ、微粒子や小突起の大きさが粒子-平面間付着力に支配的に働くことを、定性的あるいは定量的に明らかにし得た。

3.3 粒子と平面間の付着力に及ぼす滑沢剤添加の効果¹⁰⁾

粉末医薬品の製剤化にあたり、粉体の流動性改善を行うために、いわゆる滑沢剤の添加が試みられており、粉体に微細な第2成分を少量添加することにより、もとの粉体の力学物性を改変するという点で、粒子設計の手法とも考えられたいに興味をもたれる。そこでバレイショデンプンに滑沢剤を添加した場合のバレイショデンプン粒子表面への滑沢剤の付着状態をSEM観察により調べ滑沢剤添加による粒子-平面間付着力変化を定量的に検討した。バレイショデンプン粒子/ガラス平面間の付着力は、一般に流動促進剤として繁用されている軽質無水ケイ酸(LASA)を少量添加することにより、約1000分の1程度に低下した(Fig. 6)。このときのバレイショデンプン粒子表面に対するLASAの表面被覆率を、SEM写真から求めたところ、LASA添加率の増加により、最初急激にLASA粒子の付着が行われ、LASA添加率約0.1%以上、表面被覆率20~30%程度でほぼ頭打ち

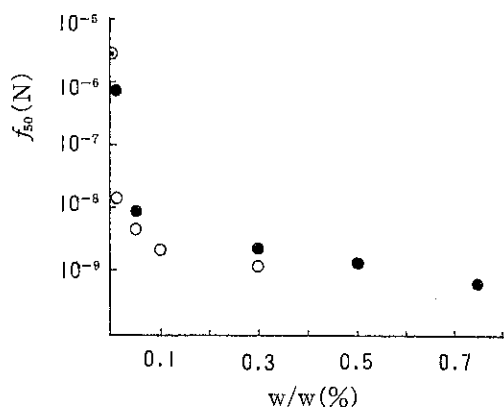


Fig. 6 Relationship between f_{50} and Percentage of LASA Added
○, Aerosil 200; ●, Adsolider 101; ⊙, without LASA.

となる。そこでLASA凝集粒子間の平均距離を幾何学的に算定すると約0.2 μ m程度となる。LASA凝集粒子径を0.1 μ m、バレイショデンプン粒子の平均粒子径約40 μ mを考慮すると、LASAによるバレイショデンプン表面の被覆率20~30%では、バレイショデンプン粒子とガラス滑面間の直接接触はほとんどなく、バレイショデンプン粒子はLASA粒子を介在した形でガラス表面と接触しているものと考えられた。また、付着力 f_{50} がおよそ一定となるLASA添加率0.05%における被覆率は10%強となり、この値は前の3.2.2の炭酸カルシウム大粒子表面に微粒子を加えたときの結果と一致した。このことからLASAのデンプン粒子に対する流動化促進の機構としては、LASA微粒子がバレイショデンプン粒子表面に多数個付着することにより、デンプン粒子と平面間の直接接触を妨げ、デンプン粒子とガラス下地間の距離を変化させ、付着力を減少させることが大きな要因であることがわかった。

3.4 粒子と平面間の付着力に及ぼす下地表面粗度の影響¹¹⁾

3.4.1 粒子と平面間の付着力における下地表面粗度と粒子形状の関係

Fig. 7は(A)ガラス、(B)ポリ塩化ビニル(PVC)、(C)ステンレス下地のそれぞれ滑面と粗面について、粒子形状の異なる数種の粉体粒子と付着力測定を行った結果を、縦軸に付着力 f_{50} 、横軸に粒子形状指数 ψ_2 をとって示したものである。ただし、今回用いた ψ_2 は(6)式で示す様に粒子の投影像実面積Aを投影像周辺長さPMを円周とする円の面積で割った値で表したものである。下地が滑面の場合は、いずれの材質の下地についても粒子形状指数 ψ_2 が大きくなるほど付着力 f_{50} も大きくなっている。

$$\psi_2 = \frac{4\pi A}{PM^2} \quad (6)$$

前述3.1で示した粒子形状指数 ψ_1 の場合と比較すると、形状指数の取り方を変えても付着力との関係は定性的に同傾向を示すことが分かった。次に下地表面粗さによる影響を見ると、いずれの粉体においても粗面にすることにより付着力 f_{50} は減少しており、その傾向は粒子の表面形状が球に

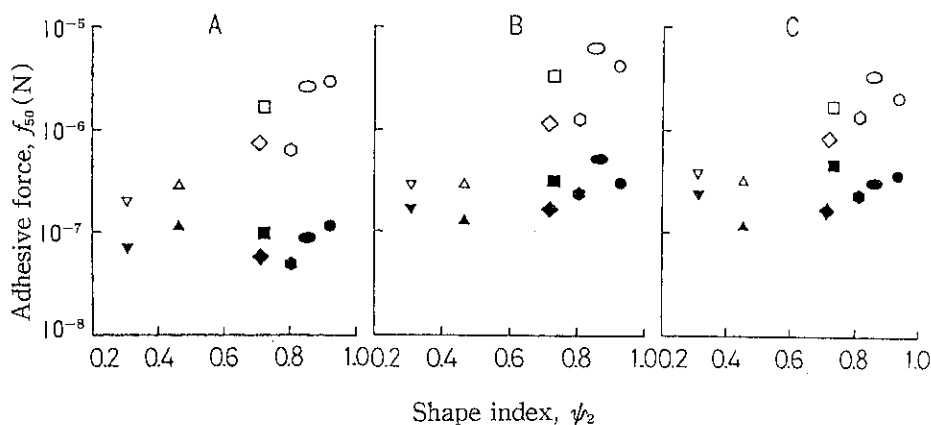


Fig. 7 Relationship between f_{50} and ψ_2 for Smooth Surface (Open Symbols) and Rough Surface (Closed Symbols) A, glass; B, PVC; C, stainless steel.
○, glass beads; ◇, crushed glass; ○, potato starch
○, calcium carbonate P-70; □, sulfadimethoxine;
△, crystalline cellulose; ▽, croscarmellose sodium

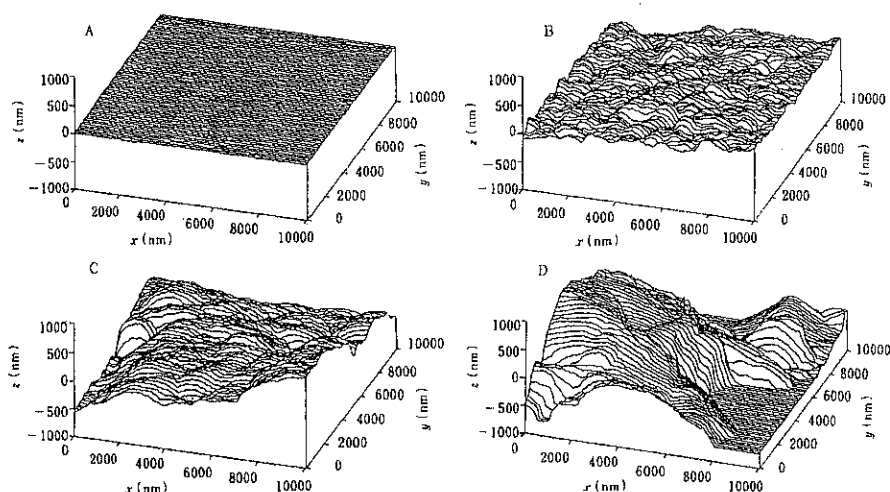


Fig. 8 Three Dimensional Diagram of Surface Roughness of Glass Substrates A, smooth surface; B, C, and D rough surface ground with alumina powder having diameters of 3, 16 and 48 μm , respectively.

近いものほど顕著である。すなわち下地が粗面の場合、粒子と下地平面間の付着力は下地の表面粗さの違いによって大きく支配され、粒子の形状の効果は相対的に小さくなっている。

3.4.2 粒子と平面間の付着力における下地表面粗度の程度の影響

粒子と下地平面間の接触状態と付着力の関係について詳しく検討するために表面粗さの異なる4種類のガラス下地を用い、これとガラス球との付

着力について調べた。Fig. 8は4種類の表面粗さの異なるガラス下地の表面形状を走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) により測定し、三次元表示したものである。このSTMの測定結果に基づいてガラス表面の粗度を中心線平均粗さ R_a を用いて求めた。Fig. 9は4種類のガラス下地について求めた R_a とそれらガラス下地とガラス球間付着力 f_{50} との関係を示したもので、 R_a が大きくなると f_{50} は最初急激に減少するが、その後は減少率が小さくなり一定値に近づく傾向を示した。

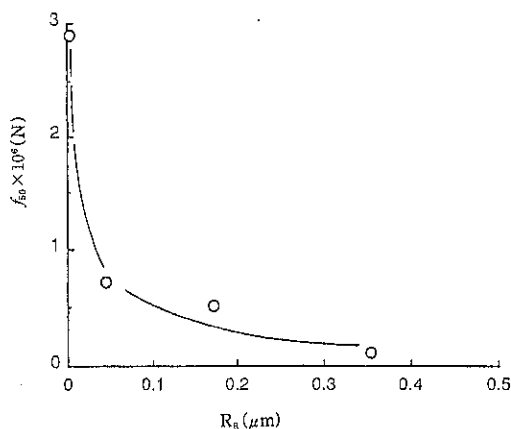


Fig. 9 Relationship between f_{s0} and R_a for Glass Beads/Glass Substrate System

これは下地の表面粗度が粒子の大きさよりかなり小さい時、表面粗度の増大が粒子と下地の平均距離を増大させ、付着力を低下させたものと考えられた。

4. 粒子と平面間の付着力における物理化学的性質の効果

粉体の付着性は、粒子のおかれている環境、たとえば温度や湿度などによって変化することはよく経験することである。そこで次に粒子と平面間の付着力におよぼす材質の物理化学的性質の影響を測定環境と関連づけて検討しようとし、試料の

融点と温度に関する問題、水親和性と湿度に関する問題、さらに静電気の問題を取り上げた。

4.1 粒子と平面間の付着力に及ぼす融点と測定温度の影響⁸⁾

医薬粉体の多くは有機粉体で、比較的低い融点を持つものが多く、常温でも高い付着性を持つため、製剤操作上その取り扱いに困難をきたすことが多い。また製剤工程中に発生した熱のために付着性が変化し、それが原因となって思わぬトラブルを生じることもある。このため有機粉体の付着力におよぼす温度の影響に関する研究が重要視される。そこで融点にかなり差のある2種類の有機医薬粉体を用い、温度制御が容易である振子式衝撃分離法により種々温度下で付着力測定を行った。Fig.10は縦軸に付着力 f_{s0} 、横軸にはhomologous temperature, T/T_m (T , T_m は測定温度および融点の絶対温度値)をとって示した。これは、測定温度による付着力のちがいは、物質の融点との関連において論じられるべきと考えられたからである。付着力 f_{s0} は T/T_m が高くなるほど増大した。粉体粒子は常にその表面自由エネルギーを小さくしようとするために、融点以下の温度においても表面分子の一部が粒子の接触部に移動し、その結果粒子と下地間の接触部のくびれ半径を成長させる。有機粉体の多くは、融点が比較的

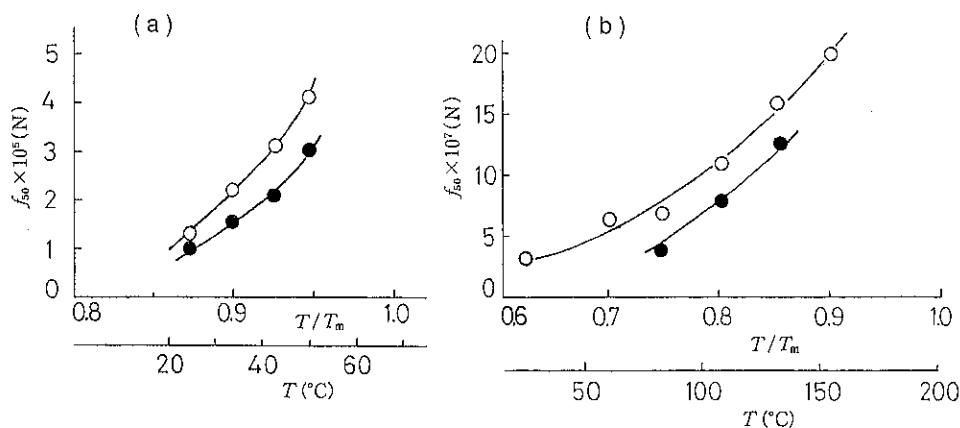


Fig. 10 Adhesive Force as a Function of Homologous Temperature

- ; adhesive force at the elevated temperature,
- ; adhesive force after cooling to 20°C
- a, butyl p-hydroxybenzoate (Bu-POB);
- b, sulfadimethoxine (SD).

低いので、室温ですでに T/T_m が 0.7 以上であるものも多い。したがって室温付近においても分子移動が激しく、粒子と下地間の接触状態が加熱処理温度や時間によって変化し、それにともない付着力の値が変化すると考えられる。すなわちこれらの付着力の増大は焼結 (sintering) 現象によるものであると考え、Fig.11 に付着力の対数と絶対温度の逆数について Arrhenius プロットし、直線の傾斜から焼結 (物質移動) 過程における活性化エネルギーを求めることができた。

4.2 粒子と平面間の付着力に及ぼす 粒子および平面の親水性の影響¹²⁾

粒子および平面は常にある湿度 (相対湿度, relative humidity, R.H. と略) 下に置かれており、両者間の付着力はそれらの親水性の差によりさまざまに変化し、調剤・製剤上あるいは使用性の面でもトラブルを引き起こす原因となる。

4.2.1 粒子と平面間付着力におよぼすガラス球粒子およびガラス下地間の表面極性の影響

湿度コントロールが容易な遠心分離法¹²⁾により、ガラス球粒子とガラス下地間の付着力におよぼす粒子および下地のトリメチルシリル (TMS) による表面疎水化処理の効果について各種湿度下で測定した。Fig.12 は縦軸に付着力 f_{50} 、横軸に R. H. をとって示したもので、未処理ガラス球と未処理ガラス下地間の付着力がどの R. H. 下においても、もっとも大きく粒子、下地の一方あるいは両者が TMS 化されると付着力は明らかに低下した。この傾向は、特に高湿度下で著しい。これらの付着力において明らかに表面処理の効果が現れている。これは表面処理による粒子、ガラス下地の水素結合力、水分吸着能、特に高 R. H. 下ではぬれ性の変化による粒子と平面間の液橋のでき方の違いに起因するものと思われる。

4.2.2 粒子と高分子膜間付着力におよぼす粒子の表面極性および高分子の吸湿挙動の影響

Fig.13 および Fig.14 は下地に製剤分野で繁用される各種高分子膜を用いたときの高分子膜と表面未処理ガラス球 (Fig.13) および表面トリメチルシリル (TMS) 化処理ガラス球 (Fig.14) との間

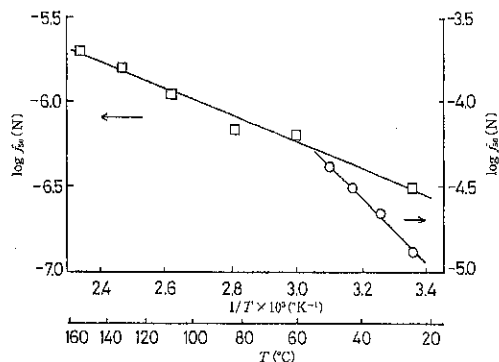


Fig.11 Arrhenius Plots for the Average Adhesive Force (f_{50})
○, Bu-POB; □, SD.

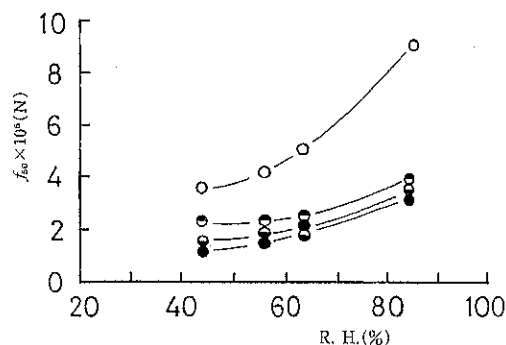


Fig.12 Relationship between Average Adhesive Force f_{50} and R. H. for Glass Beads/Glass Plate System

○, untreated glass beads/untreated glass plate;
◐, treated glass beads/untreated glass plate;
●, untreated glass beads/treated glass plate;
●, treated glass beads/treated glass plate.

の付着力について各 R. H. 下で測定を行った結果を示したものである。付着力 f_{50} は PMMA, PVC を除いて大きな値を示し PVP, HPC, HPMCP, EC, PMMA, PVC の順に小さくなった。またこの範囲の R. H. 下で、R. H. が高くなると付着力 f_{50} は大きくなる傾向を示した。ただし、PVP については R. H. 80% を越えた場合、付着力 f_{50} は異常に低下した。このとき PVP は吸着水に半ば溶解した状態にあったためと考えられる。そこで高分子膜の吸湿量を測定したところ、その傾向と順序は

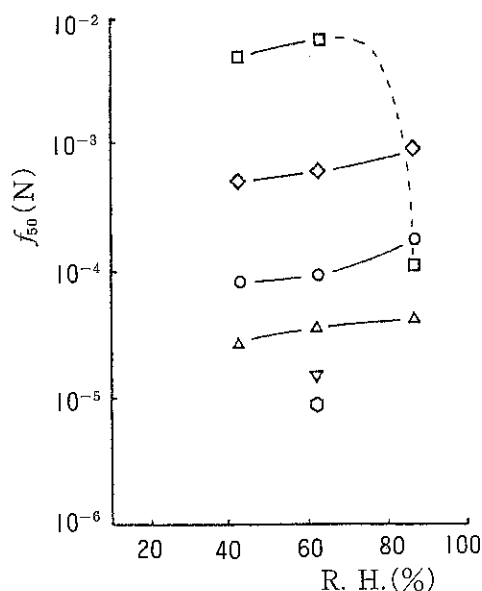


Fig. 13 Relationship between f_{50} and R. H. for Untreated Glass Beads/Polymer Film System
□, PVP; ◇ HPC; ○ HPMCP; △, EC ▽; PMMA; ⬡, PVC.

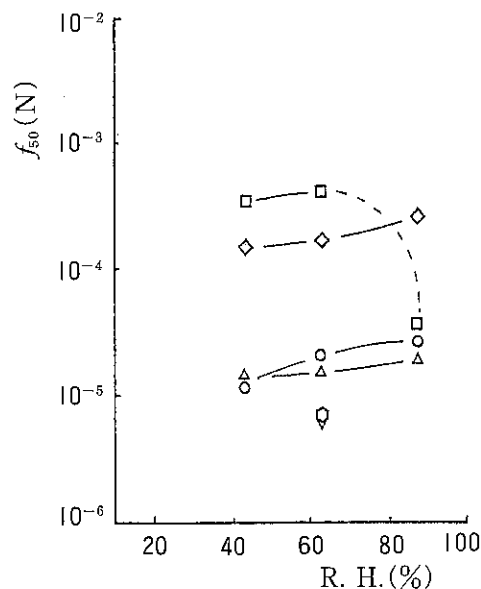


Fig. 14 Relationship between f_{50} and R. H. for Treated Glass Beads/Polymer Film System □, PVP; ◇ HPC; ○, HPMCP; △, EC; ▽, PMMA; ⬡, PVC.

付着力測定結果と同様となった。これより高分子の親水性の相異が高分子膜の塑性に影響を与え、ひいては接触面積が変化し付着力を左右すると考え、高分子膜上のガラス球粒子に、遠心力により加圧力をかけたとき形成された表面のくぼみのSEM写真から、高分子膜のみかけの塑性を求めたところ、高分子膜のみかけの塑性が大きくなるほど付着力 f_{50} は大きくなる傾向を示した。以上のことから、高分子膜表面は吸着水分により軟化が起こり、その結果高分子間で膜とガラス球粒子の接触面積に差を生じ、接触面積の大きいものほど付着力が大きくなると考えられた。Fig. 14は粒子をTMS処理(表面疎水性)ガラス球粒子とし高分子膜間付着力を求めたもので、表面親水性のガラス球粒子の付着力の結果(Fig. 13)と比較すると表面疎水化ガラス球粒子の付着力 f_{50} の方が小さくなった。これより、粒子と高分子膜間付着力に粒子の表面極性のちがいが関与していることは明らかである。以上により、ガラス球/高分子膜間付着力の大小は、高分子膜の吸湿性の順に等しく、膜の吸湿による塑性度の変化が粒子との接触面積に影響を与えることがその原因であると考えられ

た。一方、粒子側の表面疎水化の効果も大きく、特に吸湿量の大きい、親水性高分子膜ほどその影響を強く受け、付着力が著しく低下した。

4.3 粒子と平面間の付着力におよぼす静電気の影響^{11,13)}

静電気による付着は、粉碎、分級、混合、コーティングあるいは分包などあらゆる製剤操作に関わり、トラブルの原因となることが多い。粒子を流動化状態で下地表面に単層に帯電付着させる方法として“流動化法”を開発し、有機医薬粉体と下地平面間の付着力におよぼす静電気の影響について検討した。

Fig. 15は流動化法に用いたエアージェット・シーブ装置(200LS, Alpine)で、粉体300mgを仕込み、ふた部分に直径18mm、厚さ2mmの下地を両面テープで接着し、コンプレッサーにより容器内へ送風を続けた。粒子は容器内において、流動化状態にあり、下地に衝突、接触を繰り返すことにより、じょじょに下地に付着しはじめる。下地表面に粒子が単層付着していることを顕微鏡で確かめながら行い、流動化時間はおよそ1分間と

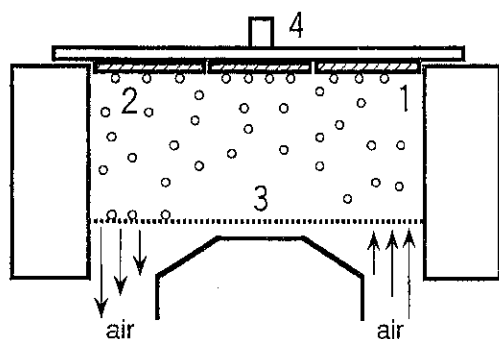


Fig.15 Schematic Diagram of Apparatus for the Fluidized Method
1, substrate; 2, particles; 3, sieve; 4, cover.

した。下地の表面電位は振動容量型電位計(Statir-on-DZ, Shishido Electrostatic)を用いて測定した。

4.3.1 有機医薬粉体と下地平面間の付着力におよぼす静電気の影響¹¹⁾

Table 1 は数種の有機医薬粉体と3種の下地について付着力 f_{50} と表面電位 V を測定し、結果をまとめて示したものである。表面電位は、流動化法の場合従来の自由落下付着法(粒子を静かに自由落下させ下地上に分散付着)に比べ数倍から数十倍高くなっている。特にPVC下地の場合はその増大も大きく、値も他の下地に比べてかなり高い。付着力 f_{50} は、ガラス、ステンレス下地については、あまり大きな違いは見られないが、PVC下

地については、どの試料においても、流動化法の場合はかなり大きな値を示し、下地の帯電性の違いによる付着力の差が観察された。また、流動化法の場合において、PVC下地の表面を粗面とした場合、有機粉体との付着力はどの系についても表面電位、付着力の値は、滑面と比較して大きな差が見られなかった。これは明らかにこれらの系においては表面粗さの効果(3.4.1)よりも、静電気的效果が大きく働いていることを意味している。

4.3.2 有機医薬粉体と高分子下地間の静電気的付着に及ぼす表面極性の影響¹³⁾

製剤分野においては多種の高分子がコーティング剤、結合剤、包装剤などに用いられているが、その際、粉体粒子と高分子膜間の付着性が問題となる。そこで粒子/平面間の付着力におよぼす静電気の影響についてさらに詳しく調べるために、2種類の有機医薬粉体と下地平面には製剤分野で用いられている数種の高分子を用い、それら粉体および高分子下地の表面極性を接触角の測定からWu¹⁴⁾の方法によって求め、粒子/平面間の静電気的付着におよぼす表面極性の影響について検討した。

Table 2 に自由落下法と流動化法から求めた付着力 f_{50} と表面電位 V をまとめて示した。付着力 f_{50} はどちらの試料も自由落下法よりも流動化法の方が数倍大きな値を示し、また表面電位 V も付着力 f_{50} と同じ傾向を示した。すなわち、付着力 f_{50} と表面電位 V は互いに対応しており、この付着力

Table 1 Average Adhesive Forces and Electric Potential(n=10)

Substrate		Sulfadimethoxine		Aspirin B-102		Potato starch	
		f_{50} (N)	V (kv)	f_{50} (N)	V (kv)	f_{50} (N)	V (kv)
PVC (smooth)	Free falling	1.5×10^{-6}	-0.08	1.9×10^{-6}	-0.06	3.8×10^{-6}	-0.02
	Fluidized	8.8×10^{-6}	-2.6	7.8×10^{-6}	-1.1	6.7×10^{-6}	-0.50
PVC (rough)	Free falling	3.7×10^{-7}	-0.02	1.7×10^{-7}	-0.01	—	—
	Fluidized	2.8×10^{-6}	-1.7	4.1×10^{-6}	-1.0	—	—
Glass	Free falling	2.1×10^{-6}	0.03	1.1×10^{-6}	0.01	2.7×10^{-6}	0.03
	Fluidized	1.8×10^{-6}	0.14	3.1×10^{-6}	-0.22	—	—
Stainless Steel	Free falling	1.8×10^{-6}	0.02	9.2×10^{-7}	0.02	3.9×10^{-6}	0.01
	Fluidized	6.4×10^{-7}	-0.11	4.4×10^{-6}	-0.12	—	—

Table 2 Average Adhesive Force, Electric Potential and Surface Polarity

Substrate		Phenacetin		Sulfadimethoxine		Surface Polarity
		f_{50} (N)	V (kv)	f_{50} (N)	V (kv)	P_0 (%)
PE	Free falling	1.9×10^{-6}	-0.1	4.2×10^{-7}	-0.0	9
	Fluidization	1.1×10^{-5}	-2.7	8.7×10^{-6}	-2.7	
PVC	Free falling	3.2×10^{-6}	-0.2	1.7×10^{-6}	-0.2	16
	Fluidization	1.2×10^{-5}	-2.6	8.8×10^{-6}	-2.6	
Eudragit E-100	Free falling	1.9×10^{-6}	0.0	5.9×10^{-7}	0.0	26
	Fluidization	9.0×10^{-6}	2.1	1.6×10^{-6}	3.1	
AEA	Free falling	1.5×10^{-6}	0.0	2.9×10^{-7}	0.0	27
	Fluidization	5.7×10^{-6}	2.0	1.5×10^{-6}	2.7	
Eudragit L30D-55	Free falling	7.5×10^{-7}	0.0	1.7×10^{-7}	0.0	30
	Fluidization	3.5×10^{-6}	2.0	1.0×10^{-6}	2.6	

の差異は粒子の下地への衝突や接触による静電氣的要因によるものであると考えられた。

Fig.16は有機医薬粉体／高分子下地間の静電氣的付着に及ぼす表面極性の影響について調べるために、流動化法から求めた付着力 f_{50} と表面極性度 P_0 の関係を求めたもので、どちらの有機医薬粉体も高分子下地の表面極性度が小さくなるにしたがって付着力は大きくなっている。また、それぞれの高分子下地に対する有機医薬粉体の付着力を比較すると総体的に sulfadimethoxine ($P_0=28\%$) よりも phenacetin ($P_0=21\%$) の方が大きくなっている。このように静電氣的要因による付着力と粉体及び高分子下地の表面極性の間により相関性が得られた。このことから、有機医薬粉体／

高分子下地間の静電氣的付着の起こりやすさを予測する方法として、粉体と高分子下地の表面極性度を調べる方法も有効な手段の一つであると考えられた。

5. 終わりに

医薬品は有機粉体が大部分であり、融点が低く分子はいろいろな官能基を持っている。したがって、環境条件（温度、湿度）や表面性質（極性、親水性、帯電性など）が粉体の付着性に強く影響を与える。著者らは、多くの有機粉体を試料として用いることにより、粉体のマクロな挙動と、分子や原子のレベルでの現象を結びつける、あるいは物理化学で取り扱われるいろいろな現象を、目に見える現象としてモデル的にとらえ、粉体を取り巻くいろいろな問題に対する解答を引き出す糸口としたいと考えている。

参考文献

- 1) A. D. Zimon, "Adhesion of Dust and Powder", Plenum Press (1969).
- 2) H. Krupp, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1**, 111 (1967).
- 3) 浅川貞雄, 神保元二, 材料, **16**, 358 (1967).
- 4) 岡田寿太郎, 松田芳久, 福森義信, 薬学雑誌, **89**, 1539 (1969).
- 5) J. N. Staniforth, J. E. Rees, *J. Pharm. Pharmacol.*, **34**, 69 (1982).
- 6) S. W. Booth, J. M. Newton, *J. Pharm.*

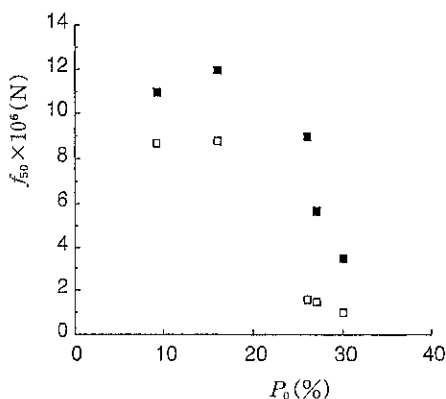


Fig. 16 Relationship between f_{50} and Surface Polarity P_0
□, Sulfadimethoxine; ■, Phenacetin.

- Pharmacol.*, **39**, 679 (1987).
- 7) P. Kulvanich, P. J. Stewart, *Int. J. Pharm.*, **35**, 111 (1987).
- 8) A. Otsuka, K. Iida, K. Danjo, H. Sunada, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**(12), 4483(1983).
- 9) A. Otsuka, K. Iida, K. Danjo, H. Sunada, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**(2), 741(1988).
- 10) A. Otsuka, K. Iida, K. Danjo, H. Sunada, *Chem. Pharm. Bull.*, **34**(9), 4054(1985).
- 11) K. Iida, A. Otsuka, K. Danjo, H. Sunada, *Chem. Pharm. Bull.*, **41**(9), 1621(1993).
- 12) K. Iida, A. Otsuka, K. Danjo, H. Sunada, *Chem. Pharm. Bull.*, **40**(1), 189(1992).
- 13) K. Iida, K. Danjo, A. Otsuka, H. Sunada, *Chem. Pharm. Bull.*, **43**(9), 1592(1995).
- 14) S. Wu, *J. Polym. Sci., Part C*, **34**, 19 (1971).

特許一言メモ No. 148

工業所有権制度シンボルマークが決定

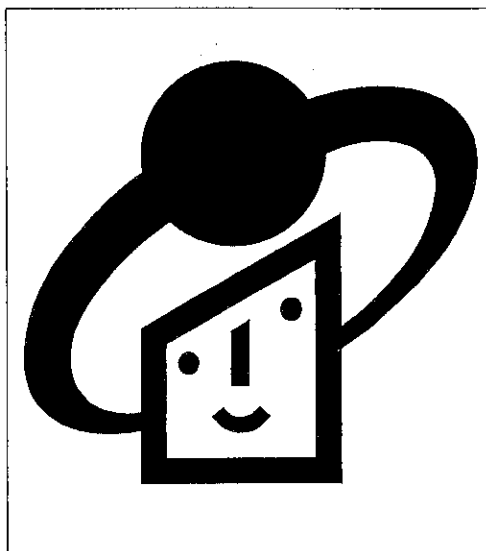
わが国の工業所有権制度創設110周年を記念して特許庁が行なっていた「工業所有権制度シンボルマーク」の募集に対して354点の応募があり、その中から最優秀賞1点、優秀賞3点、入選10点を決め発表した。

これは、本年4月18日に工業所有権制度110周年を迎えるに当り制度の一より層の普及・啓発と利用の促進を図るために使用することを目的として制定されたもので、最優秀賞に選ばれたのが下図

のマークで、大阪府茨木市在住のイラストレーター浅羽荘一郎氏(39才)の作品。「industrial property」と「industry」の「i」をベースとして、産業社会が工業所有権制度を頭の上に高く掲げ、それを守る様子を表現したもので、同時に工業所有権が社会に利用されて循環されるものであることも表している。

(特許情報 NEWS. より)

(特許室)



セラミック粉末成形における 凝集粒子の役割とその評価

高橋 実*

Minoru Takahashi

1. はじめに

セラミックス製造において、原料粉末の一次粒子特性に加えて凝集粒子の存在の有無とその特性は成形挙動及び焼結挙動に著しく影響する。加圧成形、可塑成形、鋳込み成形ならびにテープ成形は代表的なセラミック粉末成形法であるが、各成形法に対応する成形原料の固／気／液充填状態はドライ域からスラリー域にわたり凝集粒子の存在状態も異なる。さらに、成形原料は粉末だけでなく、分散媒、分散剤、結合剤、可塑剤など数種のプロセッシング助剤を含む。プロセッシング助剤の量や種類ならびに粉碎・混合・混練・造粒など成形前工程の条件に依存して、凝集粒子特性は千変万化の様相を呈する。このため、凝集粒子と成形特性あるいは焼結特性との関係を一般化することは困難であるが、本論では緻密質バルクセラミックスの成形を念頭に、①凝集粒子の分類と起源、②粉末成形における凝集粒子の役割、③凝集粒子の評価方法の現状を述べる。

2. 凝集粒子の起源と分類

2.1 凝集粒子の起源

原料合成→調製→成形と連なる粉末成形プロセスにおいて、Fig. 1 に示すように全工程で凝集粒

子生成の機会がある。例えば、①原料合成時にはゲル化などの物理化学的反応あるいは乾燥や焼結などの熱処理による固体反応、②調製時にはスラリーの分散不安定性や粉碎生成微粒子の再凝集、③成形時には鋳込み着肉体内に現れる凝集構造などである。③を補足すると、元来スラリーに含まれる凝集粒子がそのまま着肉体に持込まれる場合と粒子濃度の増加に伴って着肉体内に新たに凝集粒子が形成される場合がある。Fig. 2 に示すようにスラリー中で働く各種粒子間斥力の影響範囲は粒子間距離に依存し、粒子間距離は粒子濃度の関数である¹⁾。高濃度化に伴って、各種斥力が有効に働き始めるが、同時に粒子間引力も一般に増加す

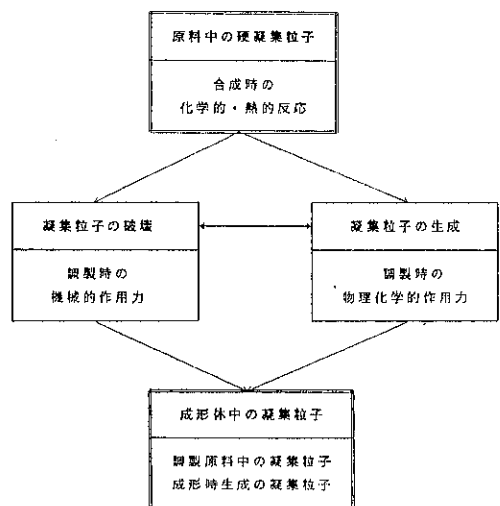


Fig. 1 セラミックプロセッシングにおける
凝集粒子の起源

* 名古屋工業大学工学部セラミックス研究施設
(〒507 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29)
Tel (0572) 27-9962

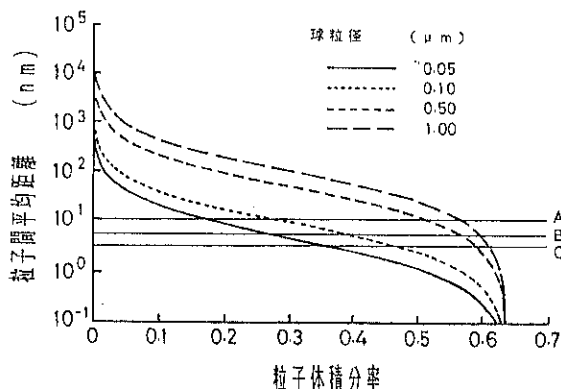


Fig. 2 粒子間相互作用力に対するサスペンション粒子体積分率の影響²⁾

(A)電解質イオンによる静電気力, (B)巨大吸着分子による立体障害, (C)非イオン性界面活性剤による立体障害で(A), (B), (C)の直線は各相互作用力が働く距離の2倍を示す, 粒径が小さくなるほど低濃度で各相互作用力が働く。

る。したがって、斥力-引力間の相対的变化に伴う凝集粒子の生成は不自然なことではない。

2.2 凝集粒子の分類

成形原料調製を考えた場合、どのような手段で凝集状態を変化させることができるかが重要である。粒子間が固体架橋で結合しているときは、スラリーに対して pH 調整あるいは分散剤添加を行っても固体架橋を壊すことはできない。粉碎などの手段によってのみ結合が破壊される。そこで、「硬」凝集粒子と「軟」凝集粒子にまず分類する。前者は機械的エネルギーの付与によってのみ凝集粒子の破壊が可能なもので、固体架橋あるいは高分子の不可逆吸着による橋架けなどで一次粒子間が結合されたものが該当する。後者は他の機構で結合され、基本的に物理化学的あるいは電磁氣的調整により分散が可能であり、力学的エネルギーの付与は二次的手段となる凝集粒子である。絶対値は規定できないが、組合わせ概念として「強」凝集粒子と「弱」凝集粒子が必要である。Fig. 3 に示すように粒子間結合力は結合様式に強く依存する²⁾。例えば、固体架橋は硬くかつ強い凝集粒子に結びつく。しかし、凝集粒子全体としての機械的性質には、凝集粒子径の大きさ、形状や密度も影響するので、結合様式を無視した現象的分類の方が適用性が高い。工業的見地からは、顆粒など

の目的意識をもって生成した造粒物を自然発生的な凝集粒子と区別する。

2.3 凝集粒子の構造

凝集粒子の代表的な構造を Fig. 4 に示す³⁾。本

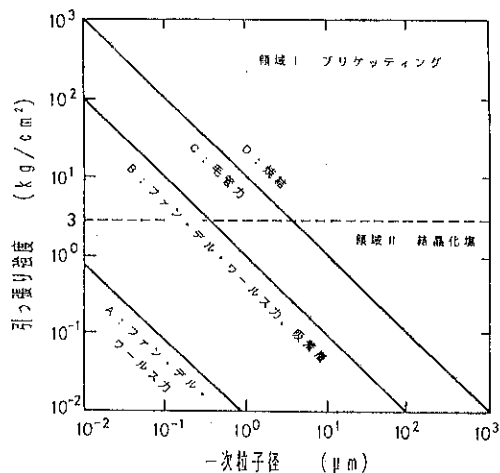


Fig. 3 造粒物の理論引っ張り強度に対する結合機構の影響²⁾

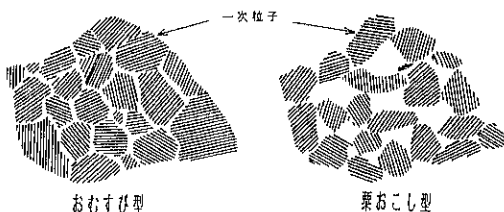


Fig. 4 凝集粒子の代表的構造³⁾

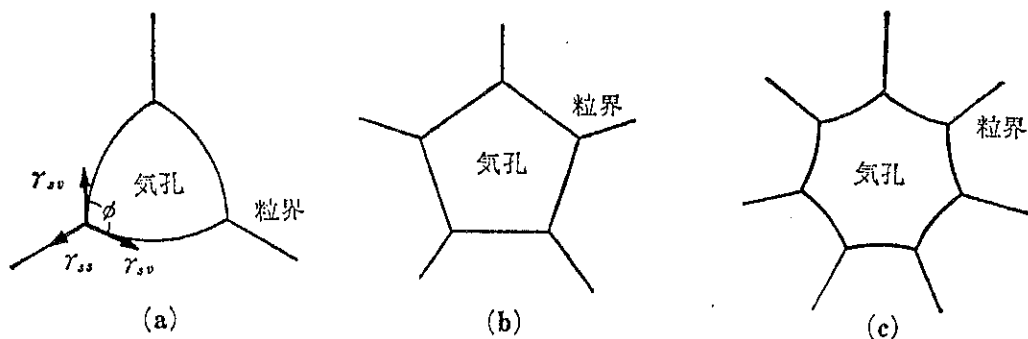


Fig. 5 2次元の気孔形態⁴⁾

分類は便宜的なものであるが、現状でのバルクセラミックス原料で問題となる凝集構造を経験的に表している。仮焼温度を高くすれば、大きな一次粒子間接触面積を持つ強く硬い凝集粒子（おむすび型）が得られる。この凝集粒子が低温仮焼のもの（粟おこし型）と大分異なる性質を示すことは十分に予測される。一次粒子間接触面積、粒子配位数、空隙率などの厳密な評価が可能になれば、2つの凝集粒子間の差異を示す定量的評価法を設けることもできよう。その他、超微粒子やゾルのように粒子間力が外力場に対して相対的に強いときには、鎖状あるいは数珠状の凝集粒子も観察される。しかし、微粒子もしくは超微粒子のバルクセラミックス原料としての利用は事例も少ないため、本論の対象外とする。

3. 粉末成形における凝集粒子の役割

3.1 焼結と凝集粒子

Fig. 5 は焼結後期における二次元的な気孔形状と気孔への粒子配位数を示す。粒界面張力 γ_{ss} と粒/気孔界面張力 γ_{sv} とは2面角 ϕ を通して釣り合う必要がある。配位数が多ければ気孔形状は凹面となり、少なければ凸面となる⁴⁾。粒子側から見てその凸面は化学ポテンシャルが高く、加熱に伴って粒子/気孔界面は粒子の曲率中心に向かって移動する。このため、図(a)では気孔の収縮、図(c)では成長、図(b)は平衡となる。気孔曲率は一般に ϕ ($80^\circ \sim 160^\circ$) 及び気孔径/粒径の比で決まる。Fig. 6 に気孔の消滅と成長に対する気孔径/粒径比の影響を示す⁵⁾。細気孔（気孔径/粒径 < 0.5 ）は

収縮、粗気孔（ $0.5 < \text{気孔径/粒径} < 10$ ）は成長、巨大気孔は不変となる。巨大気孔はセル構造の様なものであり、全体が一様に収縮するため気孔率の変化はない。重要なことは凝集粒子が成形体中に存在する場合、凝集粒子間の気孔が粗気孔を形成し緻密化を阻害することである。成長した気孔は焼結後に欠陥として残り、強度など構造敏感性の物性に致命的な影響を及ぼす。

3.2 各種成形法における凝集粒子の役割

凝集粒子がもたらす粗気孔は焼結段階で消滅させることができないため、成形前工程において凝集粒子の除去を図る必要がある。その一方で、凝集粒子の存在は原料のレオロジー特性を悪化させ、成形体の均質性や緻密性を低下させる。しかし、工業的な成形では均質性や緻密性だけでなく再現性、作業性、コスト、あるいは歩留りなども重要な管理因子となり、凝集粒子を積極的に利用する場合もある。ここでは成形法の概論⁶⁾は省き、

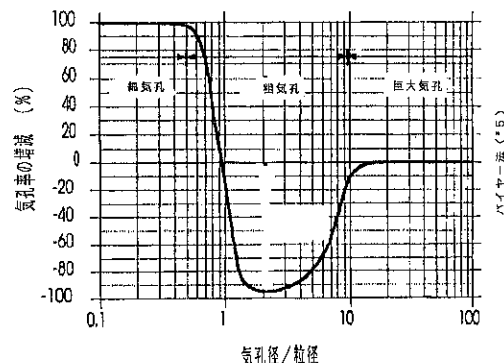


Fig. 6 アルミナ焼結時における気孔の消滅・成長と気孔径の関係⁵⁾

代表的成形法における凝集粒子の役割と問題点を要約する。

加圧成形では金型への均一な初期充填が大切であり、付着性微粉体は造粒される。このため、成形原料となる顆粒の特性制御への関心は高い。重力場での流動では破壊せず、加圧下で円滑な再配列・変形・破壊が生じる程度の強度を持つ顆粒が必要とされる。しかし、「適当」強度を加圧力や加圧方法との関係において定量的に解析した研究は少ない。現状での課題は①顆粒特性を制御する助剤のスクリーニングテスト、②実験室規模に適應する造粒方法、③顆粒個々の機械的特性を把握した上での顆粒粉体層の圧密挙動の解析及び④顆粒特性に結びつけた造粒及び成形条件の設定手法の確立である。Fig. 7 に示すように、出発原料中に含まれる硬凝集粒子は圧縮密度を低下させる⁷⁾ので造粒に先立って原料の解砕処理が場合によっては必要である。

押出し成形及び射出成形などの可塑成形では成形原料はキャピラリー域に調製する。含液量が少なければ流動が困難になり、逆に多ければ成形直後あるいは脱脂後の保形が困難になる。凝集粒子の混在はキャピラリー域に対応する最大粒子充填率を低下させ、流動に必要な含液量を増加させる。別の見方をすると、Fig. 8 に示すように同一粉末濃度において凝集粒子は系の見掛け粘度を増加させる⁹⁾。押出し成形では、押出し機内に坏土が滞留硬化して形成された凝集粒子が周期的に排出されると成形体の亀裂の原因となる。従って、口金、

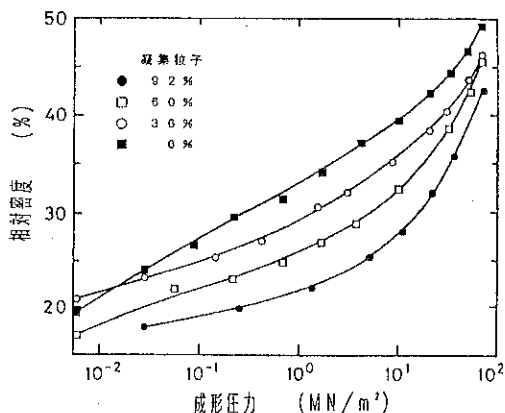


Fig. 7 アルミナ粉末の圧密曲線に及ぼす硬凝集粒子 ($>4\mu\text{m}$) の混入率の影響⁷⁾

押出し機胴部及びスクリー形状の適切な設計が重要である。Fig. 9 に示すように原料坏土の凝集は押出し圧力を低下させるが、坏土の透過度を増加させる⁹⁾。成形体に異方性をもたらす原因の1つであるスクイズング (坏土からの分散媒の浸出

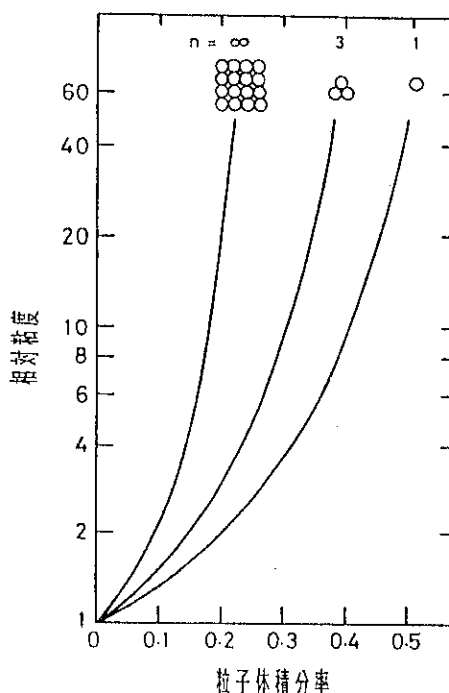


Fig. 8 Mooney 式から予測した凝集状態が及ぼすスラリー粘度への影響⁸⁾

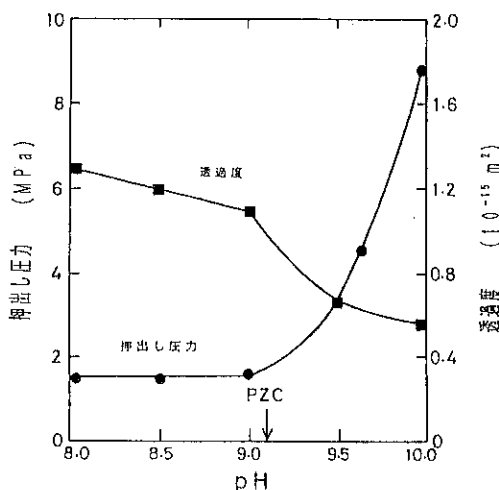


Fig. 9 坏土の押出し圧力と透過度に及ぼす pH の影響⁹⁾

分離)と偏析に対して、低い押出し圧力は緩和及び高い透過度は促進という相反効果をもたらすため、坏土に対して適当な凝集制御が行われる。射出成形における凝集粒子の積極的利用の事例は見受けられない。

鑄込み成形やテープ成形では硬凝集粒子の解砕と分散混合を目的にスラリーを調製する。テープ成形用スラリーの解砕に対してボールミル処理と超音波処理を比べた結果を Fig. 10 に示す¹⁰⁾。解砕と同時にスラリー中の粒子分散状態の安定化が大切である。ファインセラミックス成形では、無機電解質添加による静電反発力よりも高分子分散剤による立体障害機構に重点を置いた分散安定化が図られる。高分子分散剤は熱分解後にアルカリあるいは金属不純物が残存しないためである。現状では、高分子分散剤の発現機能に関連して、分散剤の構造や分子量と吸着機構に関心が向けられている。最も普及している排泥鑄込み法では着肉は濾過機構によって進む。一般に、凝集粒子を含むスラリーは降伏値を持ち、見掛け粘度は増加し、チクソトロピーあるいは擬塑性流動を示す。降伏値は成形体の保形に寄与し、濾過速度すなわち成形速度を向上させる。工業的成形ではスラリーの適正範囲が必ずしも良分散系でない例を Fig. 11 に示す¹¹⁾。良分散系では充填密度が高く均質な成形体を得られるが、透過度が小さいため成形速度が遅くなる。

4. 凝集粒子の評価方法

凝集粒子は多孔体であり凝集粒子の外因子である大きさや形状及び内因子となる構成粒子の特性、粒子間結合力ならびに気孔状態のキャラクター化が必要である。ただし、小さなサイズと不規則形状、測定時の外乱による凝集状態変化及び多数の測定対象などに注意を要し、バルク多孔体と異なる評価方法の確立が望まれる。適当な凝集パラメータさえも無いのが現状であるが、提案されている評価法を整理する。

4.1 静的凝集パラメータ

「静的」とは凝集粒子の存在状態を変えずに巨視的評価を行うことを意味し、次のように定義される。

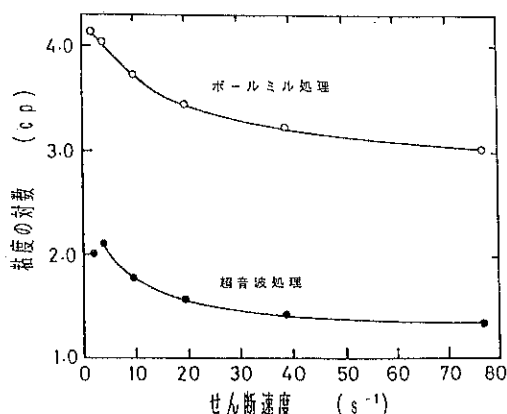


Fig. 10 テープ成形用チタン酸バリウムスラリーの粘度に及ぼす解砕方法の影響¹⁰⁾

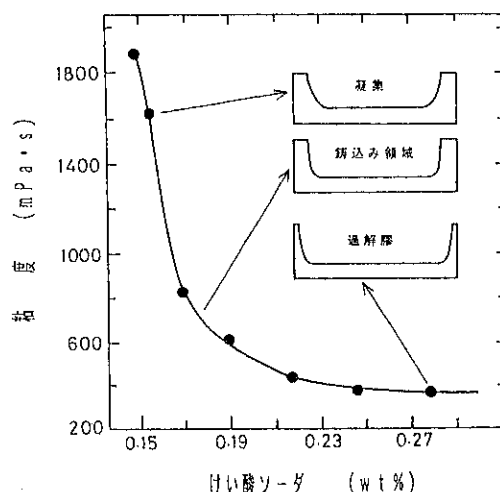


Fig. 11 磁器スラリーの排泥鑄込み適正範囲¹¹⁾

凝集パラメータ = 凝集粒子径 / 一次粒子径 (1)
凝集粒子径 (D_a) 及び一次粒子径 (D_p) の測定は Table 1 に示した既存の粒度分析法が用いられる³⁾。凝集状態を完全に維持した D_a 測定、凝集状態を完全に破壊した D_p 測定が理想である。沈降法などにより D_a は測定されるが凝集粒子のかき密度の補正が行われている例は少ない。表で D_{SED}/D_{BET} は解砕の進行評価などに有効である。また、 D_{BET} を分子にした D_{BET}/D_x は粒子接触状態の情報を与えるため、出発原料中の硬凝集粒子を評価できる。なお、コロイド系のように高次凝集粒子が形成される場合にフラクタル次元解析が試みられているが、広義の静的パラメータといえよう。

Table 1 一次粒子径及び凝集粒子径の測定法³⁾

粒 径	一 次 粒 子	粒 径	凝 集 粒 子
D _X	X線回析法	D _{S.S.}	気体透過法
D _{BET}	吸着法	D _{C.C.}	コールタカウンター
D _{EM}	電子顕微鏡法	D _{Sed}	沈降法
		D _L	レーザ光散乱法

4.2 動的凝集パラメータ

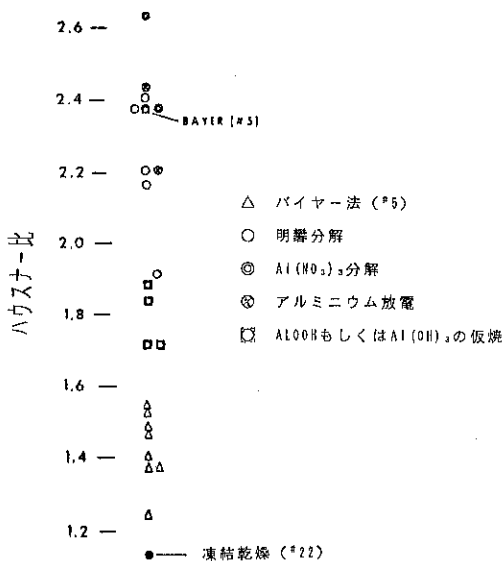
「動的」とは外力変化に対する凝集粒子の力学的応答を対象にする。静的パラメータは凝集粒子の強度等の情報が欠落するが、動的パラメータはモデル的な調製や成形の情報を含むため原料の成形性に結びつくことが多い。

固/気系におけるパラメータとして、圧縮比とハウスナー比が提案されている³⁾。

圧縮比＝加圧充填密度/初期充填密度 (2)

ハウスナー比＝タップ充填密度/初期充填密度 (3)

双方ともその値が高いほど凝集度が高いことを意味する。Fig.12にハウスナー比の測定例を示す¹²⁾。充填容器や充填方法を統一すれば凝集粒子間の相対的比較は可能である。圧密過程全体からパラメータ値を求める方法もあり、川北式、Cooper式あるいは対数式(式(4))が利用される。

Fig.12 種々のアルミナ粉末のハウスナー比¹²⁾

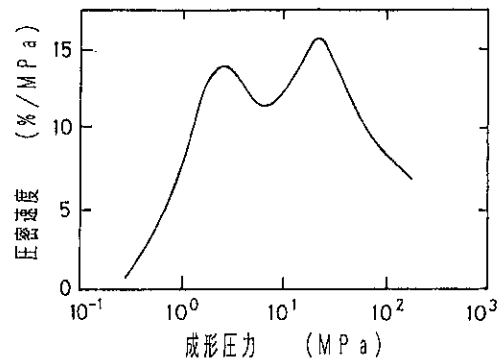
$$\rho - \rho_y = m \ln (P/P_y) \quad (4)$$

ここで、P：成形圧力、P_y：降伏応力、ρ：Pに対応する密度、ρ_y：P_yに対応する密度である。パラメータmが大きいほど凝集性が強い。しかし、どのような圧密式を用いても1つのパラメータ値で整理されることは実際に少ない。mの分布を考えることに相当するが¹³⁾、圧密速度 Δρ/Δlog PをFig.13のようにPの関数としてプロットすると凝集状態の変化が明確になる¹⁴⁾。図で最初の極大は小顆粒、2つ目の極大は大顆粒の変形に対応する。

固/液系で式(2),(3)に対応する量としては沈降容積が挙げられるが、動的意味は持たない。式(4)に対応する式として、式(5)のせん断速度－せん断応力曲線が利用される。

$$\tau = \tau_y + k \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

τ：せん断応力、τ_y：降伏値、 $\dot{\gamma}$ ：せん断速度、n：流動挙動指数、k：定数である。セラミックプロセッシングで重要な高濃度スラリーは多くの場合にせん断速度流動化(n<1)を示し、nが小さいほど凝集の度合いが強い。より定量的な指標として式(6)で定義したバルキネスの利用が低粘度分散媒スラリーに対して提案されている¹⁵⁾。

Fig.13 アルミナ噴霧乾燥顆粒の圧密速度曲線¹⁴⁾

$$C_{FP} = \phi_F / \phi_P \quad (6)$$

C_{FP} ：バルキネス， ϕ_P ：粒子体積分率， ϕ_F ：有効粒子体積分率である。 ϕ_F は例えば Thomas 式(式(7))より決定される。

$$\eta_{PL} / \eta_0 = 1 + 2.5\phi_F + 10.05\phi_F^2 + 0.00273\exp(16.6\phi_F) \quad (7)$$

η_0 ：分散媒粘度， η_{PL} ：ビンガム塑性粘度である。 ϕ_F は流動に対する凝集粒子の効果を示し，凝集粒子が存在すれば $\phi_F > \phi_P$ となる。 C_{FP} は低粘度の鋳込み成形及びテープ成形用スラリーに有力なパラメータとなる。Fig.14に分散剤添加量と C_{FP} の関係を示す。

射出成形コンパウンドのように高粘度分散媒に対しても，式(5)に類似した式(8)による凝集評価が試みられている¹⁶⁾。

$$\eta_a = \eta_\infty + \frac{a}{\dot{\gamma}^b} \quad (8)$$

η_a ：見掛け粘度， η_∞ ：せん断速度 ∞ における見掛け

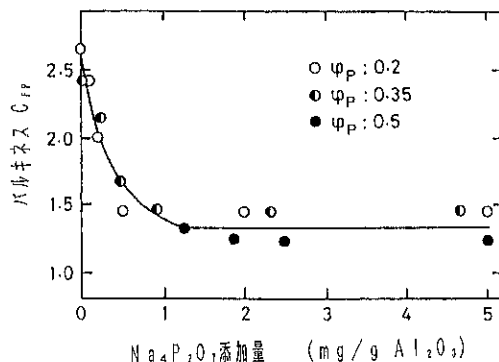


Fig. 14 溶融アルミナスラリーにおける C_{FP} と分散剤添加量の関係¹⁵⁾

け粘度， a ：凝集パラメータ， b ：粘度減少に対するせん断速度の影響を示すパラメータである。パラメータ a はせん断応力の増加に対する凝集粒子の破壊の度合いを表わす。Fig.15に示すように a は粒子に固有な値でなく粒子濃度にも依存する。

ここで紹介した動的評価法は固/気系，固/液系ともにいずれも広義のレオロジー的特性に注目したものである。どのようなレオロジーの関係式を利用するかは対象系の特性や評価目的によって適宜選択するべきであろう。

4.3 凝集粒子強度

4.3.1 顆粒の強度評価

Fig.16に顆粒強度の代表的試験法を示す。この中で落下試験や摩擦試験は輸送や供給に関連する評価として有効と考えられる。加圧成形挙動に直接に結び付く方法は圧縮試験である。工業的な加

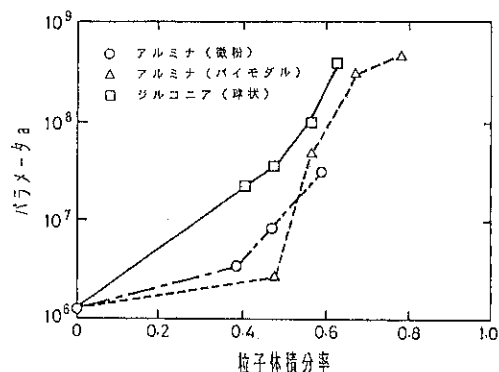


Fig. 15 セラミック粉末/エチレン-酢酸ビニール共重合体コンパウンドにおける凝集パラメータの変化¹⁶⁾

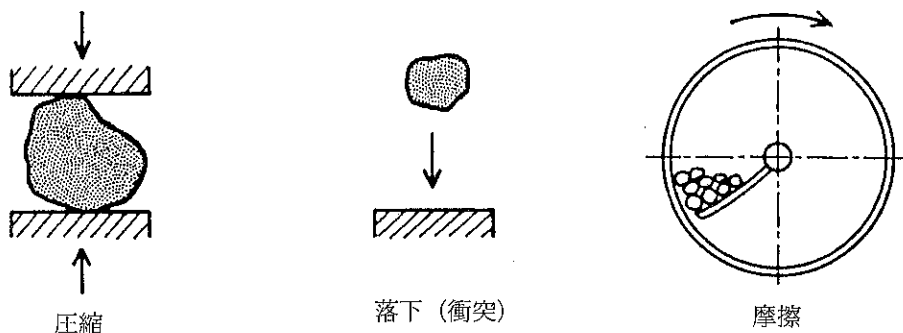


Fig. 16 造粒物強度の代表的評価法

圧成形用顆粒は数十～数百 μm 、圧壊荷重は数百 g 以下であり容易に試験装置を製作できるが¹⁷⁾、近年では市販装置もある。

一個顆粒の強度測定に代る方法として、粉体層の圧密曲線を利用して顆粒や凝集粒子の平均強度を求めることも良く行われる。Fig. 17 に凝集粒子粉体層の典型的圧密曲線を示すように、一般に低圧及び高圧領域で屈曲点が認められる¹⁸⁾。低圧屈曲点に対応する成形圧は顆粒（凝集粒子）降伏値 P_y と呼ばれ、顆粒強度 S_{lg} として代用される（参. 式(4)）。しかし、ジルコニア噴霧乾燥顆粒に対して P_y と S_{lg} を対比した例では $P_y \sim 1.5 \cdot S_{lg}$ となることが報告されている¹⁹⁾。これは顆粒圧密試験において一個顆粒の周りに数個の顆粒が配位する効果と考えられている。非凝集粒子の場合においても屈曲点は一次粒子破壊として観測され、長尾²⁰⁾によると P_f （低圧屈曲点）と S_{lp} （粒子強度）の関係は式(9)で表わされる。

$$P_f = 1.87 S_{lp} \quad (9)$$

ただし、式(9)は純粋に粒子配位数を補正したもので、顆粒の場合には一個顆粒試験の場合と異なる応力状態や圧密効果を考慮する必要があると考えられる。なお、顆粒の圧密曲線測定における低圧屈曲点は数 MPa 程度であり、普通用いられる成形圧の数百 MPa よりもかなり小さいことに注意を要する。

4.3.2 微小凝集粒子の強度評価

原料中の数 μm 程度の硬凝集粒子に対しても上述の圧密曲線を利用して強度が推定される。しかし、圧密曲線からは平均強度が定まるだけで強度分布は得られない。興味ある方法として超音波を利用した強度分布測定がある²¹⁾。手順は①強度既知の基準試料を用いて測定場における超音波出力の破碎能を検定、②超音波処理物の粒度分布測定、③凝集粒子の粒子間接触点数を求め、超音波出力変化に対する結合切断の割合を計算する。基準試料にはガラス球が用いられ、水銀ボロシメータの圧力に対応した体積変化から強度が決定される。最終的に結合破壊割合と超音波破壊圧との関係で整理される。調製条件を変えたイトリノ凝集粉末に対する測定例を Fig. 18 に示す。しかし、この方法で求めた強度は必ずしも加圧特性の良否

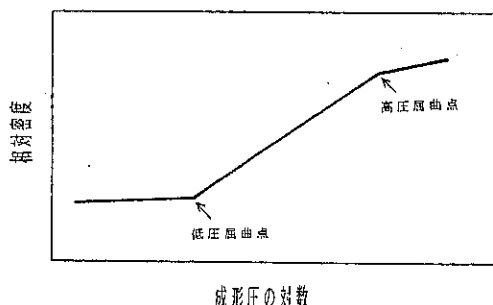


Fig. 17 凝集粒子粉体層の典型的圧密曲線¹⁸⁾

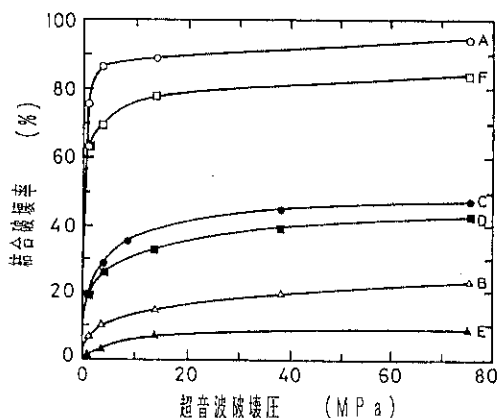


Fig. 18 超音波法により求めた凝集粒子の強度分布²¹⁾

（図で $C > E > B > A > D > F$ ）と対応せず、むしろ焼結特性と相関する。超音波検定や粒子間結合数の算出における誤差などもあるが、本質的には Hertz 型接触における応縮粉碎と超音波場における破壊機構が異なるためであろう。また、焼結特性と相関する理由は、焼結すなわち固体熱反応に対して粒子間強度よりも接触点数などの状態の方が強く影響するためと考えられる。

4.4 気孔構造評価

多孔体である凝集粒子の機械的性質は気孔構造に密接に関連する。気孔構造を規定する因子は①気孔率、②気孔の大きさとその分布、③気孔形状、④気孔の連結性である。いずれも試料サイズが大きい場合には幾つかの方法が提案されているが、顆粒や微小凝集粒子に対して詳細に検討されている例は少ない。ここでは、バルク多孔体で知られている方法を中心にまとめる。

4.4.1 気孔形態観察法

TEM (透過型電子顕微鏡) や SEM (走査型電子顕微鏡) による粒子観察は凝集粒子を構成する一次粒子やその結合状態の評価に有用である。セラミックスでは一次画像のコントラストが弱いことが多いが、画像処理システムを併用することにより鮮明な気孔像や粒界像が得られる^{22), 23)}。X線CT (計算断像法) は成形体密度分布の評価に効果を発揮し、加圧に伴う顆粒の変形状況なども観察される²⁴⁾。通常の解像度は数百 μm であるが、線源を改良することにより欠陥サイズに匹敵する数 $\sim$ 数十 μm の解像度が得られ、今後の発展が期待される。粉末試料とほぼ同じ屈折率を持つ液体を浸透することにより、成形体内部の気孔状態を観察する浸液透過法が提案されている²⁵⁾。顆粒を原料とした加圧成形体内の欠陥の検出に利用されている。しかし、光学顕微鏡の分解能の範囲内では微小凝集粒子内の気孔形態を明らかにすることは困難である。気孔形態の観察と異なるが、光学顕

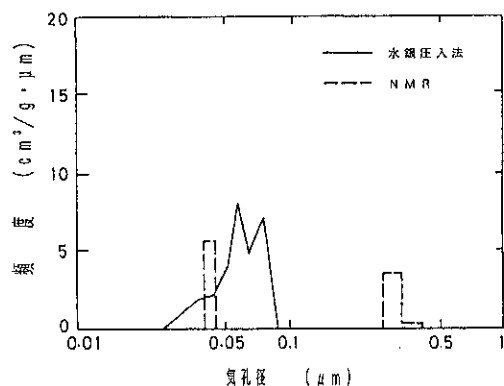


Fig. 19 NMR 及び水銀圧入法による気孔径の対比²⁷⁾

微鏡の分解能の限界を逆に利用し、セラミックコンパウンド中の粒子分散あるいは凝集の評価が行われている²⁶⁾。

4.4.2 細孔分布測定法

水銀圧入法 (0.05 $\sim$ 500 μm) とガス吸着法 (1 $\sim$ 100 nm) が代表的な方法である。SEM 等で凝集形態を把握しておけば、成形体に対する測定から凝集粒子の内部構造が推定される。水銀圧入法やガス吸着法では気孔形状への仮定などが必要であるが、NMR を用いた方法では直接に動水半径が求まる。細孔中に補足されたバルクの液体と細孔表面に補足された液体との磁気緩和の差異に着目する。Fig. 19 に粒径 405 nm のシリカ球焼結体の測定例を示す²⁷⁾。細孔内への液体充填方法、粒子表面特性の影響あるいは磁気信号処理などに課題が残されている。

4.4.3 その他の方法

超音波の多孔体中の伝播速度は気孔量だけでなく気孔形態や気孔連結状態に依存する。成形体のように気孔量が多い場合には減衰が強いため、通常より低い周波数 (50 MHz) で測定し、振動子と試料間の接着に工夫を要する。スラリー分散状態を pH で制御したアルミナ焼込み成形体に対する測定例を Table 2 に示す²⁸⁾。密度が異なっても (pH 4.5 と 11) 伝播速度はほぼ同じであり、逆に密度が同じでも (pH 5 と 11.5) 伝播速度は異なる。水銀圧入法で測定した気孔径を参考にすると、気孔径分布幅が広くなると速度が減少する傾向がある。X線²⁹⁾ 及び中性子線小角散乱³⁰⁾ では微小径か

Table 2 成形体中の超音波伝播速度²⁸⁾

pH	メジアン気孔径 (μm)	相対密度 (%)	縦波速度 (m/s)	横波速度 (m/s)
3.5	34.2	63.2	1926	1233
4.0	35.8	62.9	1881	1194
4.5	39.2	61.7	1791	1144
5.0	40.1	58.7	1736	1101
10.5	51.1	53.9	1689	1071
11.0	46.5	57.3	1784	1138
11.5	42.7	58.8	1850	1176

Table 3 水酸化マグネシウムの熱分解生成物に対するX線小角散乱構造パラメータ³¹⁾

加熱温度 (K)	相関距離 (nm)	比表面積 (nm ⁻¹)	比表面積 (m ² /g)	平均気孔径 (μm)	平均粒子径 (μm)
583	3.33	0.298	181	7.2	6.2
623	3.08	0.319	193	7.1	5.5

つ低気孔率の多孔体が対象となる。X線小角散乱では、DAB (Debye-Anderson-Brumberger) モデルを利用することにより気孔径だけでなく粒径も推定される。Table 3 に水酸化マグネシウムを熱分解して得た硬凝集粒子の測定例を示す³¹⁾。中性子線小角散乱では中性子線波長の制御と多重散乱処理が鍵である。アルミナ加圧成形体に対する測定例は水銀圧入法と一致せず、理由として解析誤差や気孔形態に対する測定感受性の差異が挙げられている³²⁾。

5. おわりに

セラミックス製造プロセスを複雑にしている1つの理由が凝集粒子の存在であることは疑念の余地がない。凝集粒子を評価するためには、どの工程で生成したどのような凝集粒子を対象にするかを明確にすることが出発となる。また、工業的成形では凝集粒子を積極的に形成させる事例もあり、凝集状態の制御は評価と一對の問題でもある。この様な観点から、凝集粒子の評価法を整理した現状では不備が多い。むしろ、一次粒子の粒径分布、形状、表面特性などに比べて凝集粒子のキャラクタリゼーションが遅れている現況を浮き彫りにすることを意図した。本論が単に凝集粒子の評価やセラミックスに留らず、広く粉末材料プロセスの今後の進展に対して寄与すれば幸いである。

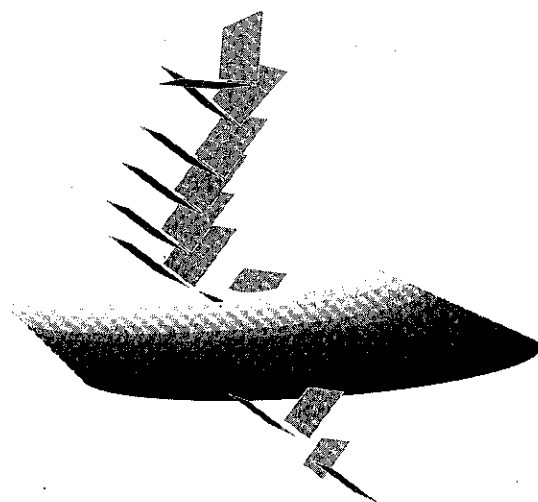
参考文献

- 1) Barnes, H. A., J. F. Hutton and K. Walters : "An Introduction to Rheology", Elsevier (1989), p.115.
- 2) Rumpf, H. : Chemie - Ing - Tech., **30**, 144(1958).
- 3) 窯業協会編集委員会講座小委員会編 : "セラ

ミックスの製造プロセス", 窯業協会(1984), p.112.

- 4) 水谷惟恭, 尾崎義治, 木村敏夫, 山口喬 : "セラミックプロセッシング", 技法堂 (1985), p.132.
- 5) Zheng, J. and J. S. Reed : Am. Ceram. Soc. Bull., **71**, 1410(1992).
- 6) 高橋実 : 粉体工学会誌 : **31**, 500 (1994).
- 7) Dynys, F. W. and J. W. Halloran : J. Am. Ceram. Soc., **66**, 655(1983).
- 8) Nielsen, L. E. 著, 小野木重治訳 : "高分子と複合材料の力学的性質", 東京化学同人 (1986), p.233.
- 9) Reed, J. S. : "Introduction to Ceramic Processing", John Wiley & Sons (1988), p. 355.
- 10) Mangels, J. A. and G. L. Messing Ed. : "Forming of Ceramics", Am. Ceram. Soc. Inc. (1988), p.158.
- 11) Reed, J. S. : "Introduction to Ceramic Processing", John Wiley & Sons (1988), p. 380.
- 12) Berrin, L., D. W. Johnson and D. J. Nitti : Am. Ceram. Soc. Bull., **51**, 840(1972).
- 13) Takahashi, M. and S. Suzuki : Am. Ceram. Soc. Bull., **65**, 1587(1986).
- 14) Matsumoto, R. L. K. : J. Am. Ceram. Soc., **71**, C-465(1990).
- 15) Chou, C-C. and M. Senna : Am. Ceram. Soc. Bull., **66**, 1129(1987).
- 16) Mutsuddy, B. C. : Pro. Br. Ceram. Soc., **33**, 117(1983).
- 17) Takahashi, M. and S. Suzuki : Am. Ceram. Soc. Bull., **64**, 1257(1985).
- 18) Niesz, D. E., R. B. Bennet and M. J. Snyder

- : Am. Ceram. Soc. Bull., **51**, 677(1972).
- 19) Song, J-H and J. R. G. Evans : J. Am. Ceram. Soc., **77**, 806(1994).
 - 20) 窯業協会編集委員会講座小委員会編：“セラミックスの製造プロセス”，窯業協会(1984)，p.184.
 - 21) Ciftcioglu, M., M. Akink and L. Burkhart : Am. Ceram. Soc. Bull., **65**, 1591(1986).
 - 22) 中村雅彦，大西孝明，神谷昌岳：J. Ceram. Soc. Japan, **99**, 1114 (1991).
 - 23) Frei, J. J., V. Greenhus and J. Oliver : Am. Ceram. Soc. Bull., **73**, 73(1994).
 - 24) Phillips, D. H., and J. J. Lannuti : Am. Ceram. Soc. Bull., **72**, 69(1993).
 - 25) Uematsu, K., M. Miyashita, J-Y. Kim and N. Uchida : J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2170(1991).
 - 26) 荒川正文，廣田潔，山農勝：セラ協会論文誌，**96**, 942 (1988).
 - 27) Smith, D. A., T. E. Holt, D. P. Gallegos and D. L. Stermer : Adv. Ceram., **21**, 779(1987).
 - 28) Kuljarni, N., B. Moudgil and M. Bhardwaj : Am. Ceram. Soc. Bull., **73**, 146(1994).
 - 29) Krueger, S., G. G. Long, D. R. Black, D. Minor, P. R. Jemian, G. W. Nieman and R. A. Page : J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2538(1991).
 - 30) Long, G. G., S. Krueger. and R., A. Page : J. Am. Ceram. Soc., **74**, 1578(1991).
 - 31) Vollet, D. R., and J. A. Varela : J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2683(1991).
 - 32) Hardman-Rhyne, K. A. : Adv. Ceram., **21**, 767(1987).



粒子の衝突帯電機構

—電荷緩和を考慮する新しい帯電モデルについて—

松山 達* 山本英夫*

Tatsushi Matsuyama Hideo Yamamoto

1. はじめに

高分子系の物質と金属との接触帯電に於いて、典型的に測定・観測される帯電電荷密度のオーダーは、 $\sigma \sim 10^{-5} \text{C/m}^2$ 程度である¹⁾。この値は、電荷移動の駆動力として1V程度の接触電位差を仮定した時に標準的なモデルが要求する電荷密度と比べて、相当に小さい。まず始めにあたって、この処を観ておこう。

2つの物質が接触すると電荷の移動が生じて、接触表面に電荷二重層が形成される。これは一種のコンデンサと見做すことができる。いま、平板コンデンサを仮定して、接触電位差を V_c とし、粒子が初期帯電電荷を持たないとき、接触面の電荷密度 σ は極板間距離を d として、

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon_d V_c / d$$

で与えられる。 ϵ_0 、 ϵ_d はそれぞれ、真空の誘電率、接触ギャップの比誘電率である。ここで、次のようなオーダーエスティメイトを試みる。即ち、 $V_c \sim 1\text{V}$ 、 $d \sim 10 \text{\AA}$ 、 $\epsilon_d \sim 1$ とすると、得られる帯電電荷密度は $\sigma \sim 10^{-2} \text{C/m}^2$ のオーダーとなって、上で観た典型的な観測電荷密度に比べて相当に大きい値になってしまう。このあたりの困難は、例えば Schein²⁾ らによっても指摘されている処である。

逆にこう考えるとどうだろう。接触し、電荷二重層を形成した表面を引き剥がす場合、その接触ギャップの増加に伴ってコンデンサの静電容量が減少して行くから、その結果、この引き離されつつある両表面間の電位差は増加していく。上のオーダーエスティメイトの値をそのまま利用すると、この接触ギャップを $d \sim 100 \mu\text{m}$ 程度まで引き離したとき、表面間電位差は $V \sim 100 \text{kV}$ 程度まで増加することになる。これでは、この表面間で空気の絶縁破壊が生じて放電が起ってしまうのではないか、と考えるのはごく自然な成り行き、というものではないだろうか。

話が若干前後することになるが、ここで、2つの物質が接触・分離する際の静電気発生過程を示す一般的なスキームを観ておこう (Fig. 1)。電気的に中性な2つの物体が接触したとする。接触面間では、何らかの理由で（これについては若干後述する）電荷の移動が生じ、接触面に電荷二重層が形成される。これらを引き離した時に、この電荷がこのまま当該表面上に固定されてしまえば、これが接触に伴って発生した静電荷として観測されることになる、とするのが、接触・摩擦帯電発生のメカニズムとして従来採用されてきたシナリオである。ところで、形成された電荷二重層を引き離せば、既に観たように、そのギャップの増加に伴って、当然のこと乍ら表面間電位差が増加して行く。分離過程で、もし、この表面間電位差が空気の絶縁限界を超え、放電が生じるなどすれば、これらの電荷は実質的に再結合・消失してしまうことになろう。これが（放電を経路とする）電荷

* 創価大学工学部生物工学科
(〒192 東京都八王子市丹木町1-236)
Tel. & Fax. (0426) 91-9454

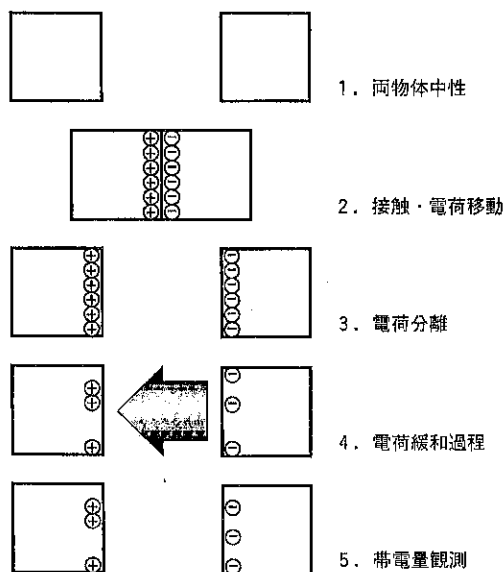


Fig. 1 接触帯電過程の概念図

緩和である。電荷が緩和すれば、観測される静電荷は、この電荷緩和の後でなお表面に残留した「残余電荷」であることになる。とすれば、接触一分離に伴って発生する電荷量、即ち接触帯電量の決定機構は、この電荷緩和機構に依ることになる。このモデルを「放電緩和モデル」と呼ぶ。

筆者らは最近、粒子の衝突帯電現象がこの「放電緩和モデル」に依って良く説明されることを示した³⁻⁵⁾。本稿では、主としてこの新しい衝突帯電量決定モデルと、筆者らが行ってきた衝突帯電実験の結果、及びこれらの整合性について述べることにしたい。

2. 電荷の移動機構

接触表面間での電荷の移動機構については、諸説が乱立状態にあって、必ずしも一定の理解に達しているとは言いがたいのが現状であろう。この点については、例えば、本掲載誌のバックナンバーに轡田による詳しい解説⁶⁾があるので、そちらを参照されたい。ここでは概要のみ述べよう。

電荷キャリアを電子、或いはイオンであるとするにしても（これらの2つの大きな立場は、未だ決着を観ているわけではないのだが）、何れにせよ接触界面に於ける電荷の移動がこの現象の本質である以上、固体表面の電子状態が電荷移動のメ

カニズムを決定すると考えられる。しかしながら、前述したように絶縁性の固体についてのこうした議論はその途上にある。電子論的に良く考察された対象である金属同士の接触帯電については、仕事関数の差による接触電位差の概念が良く確立しており⁷⁾、Lowellは異なる種々の金属球を用いた接触帯電実験から、これを駆動力とする電荷移動が良く説明されることを示した⁸⁾。Arridge⁹⁾、Davies^{10,11)}は、このような、金属同士の接触に於ける接触電位差の概念を、高分子系物質と金属との接触帯電に直接援用して、高分子表面の「有効仕事関数」の概念を導入した。これらは、古くから知られる、いわゆる「帯電序例」^{12,13)}の直接的な定量化として位置づけられる。また、これに対して、更に、Bauserら¹⁴⁾、Chowdryら¹⁵⁾はそれぞれ、表面準位(エネルギー分布)、ディスクリートなトラップの存在などを仮定する拡張を行っている。一方、高分子表面の電子論的な議論に、導体である金属に於ける、いわゆるバンド理論的な考え方を直接援用可能であるとする考え方に対する批判もある。こうした論点から、Duke、Fabishらのグループは、ドナーとアクセプターがそれぞれ独立にガウス分布しているような高分子固有の「分子イオン状態」の概念を導入した。この新しい概念を通じて、高分子系物質の表面電子状態について、理論、実験的に詳細な議論を展開し¹⁶⁻²⁰⁾、接触帯電スペクトル法なる表面電子状態決定法を提案している²¹⁾。

一方、高分子系物質の化学組成と、帯電特性との相関を検討していこうとする発想もある^{22,23)}。これらは何れも、高分子を特徴づける官能基グループについて、その電子供与性・吸引性から直接、高分子の正・負帯電性を対応付けようとするものである。官能基の電子供与・吸引性の指標として代表的なものにハメットの置換基定数があり、Gibsonら²⁴⁾、新村ら²⁵⁾が、高分子の帯電特性がこれによって定量的に良く相関づけられることを報告している。また、こうした発想は、電子写真のトナーへ付与する帯電制御材の設計思想としてしばしば利用されており²⁶⁻²⁸⁾、定性的には良い指標を与えているようである。帯電制御材によるトナーの帯電性設計の問題については、上記の様なある程度の指標が得られているとはいえ、その作用

機序は必ずしも明らかになってはいないこと、また、トナー母材との複合条件・付与方法による帯電性の変化・制御可能性の問題など、検討されるべき課題は多く、現在多くの精力的な研究が進められている。

最近、Lee²⁹⁾は、上で観てきたような化学組成の特徴による帯電性決定のメカニズムと、有効仕事関数に代表される電子物性論的なアプローチ、及び、Dukeらの分子イオン状態などの帯電メカニズムを接続しようとする論考を試みている。また、柳田³⁰⁾は、光電子放出の閾値と、分子イオン状態、及び、高分子に関する電子軌道法計算から得られるエネルギーレベルとの関連づけから、これら複数のアプローチの接続を試みており、こうした試みから、今後、電荷移動のメカニズムに関するより詳細な検討が進んで行くものと期待される。

これらとは、全く独立な電荷移動メカニズムとして、二次イオン質量分析法のような高感度表面分析手法を用いる、接触時の表面間での物質の交換による電荷移動の経路に関する検討もなされている^{31,32)}。実際、これらの研究によって、接触前後で、表面間の物質の移動があることが示された。しかしながら、この議論のシナリオには、接触帯電量自体の決定メカニズムを明示されていないと言う欠点がある。また、はじめに述べたような、通常観測される帯電電荷密度では、帯電電荷量は素電荷の個数基準で、物質表面に露出している表面原子数に対して、たかだか50ppm程度であり、その点で、この分野では今後、有意義な測定精度への努力が問われることになるものと考えられる。

ところで、ここで観たような摩擦帯電に関する実験はある程度の真空度の下で行われていることが多い。これに対して、実際の帯電現象は、通常の空気中で観察される。この時、始めに述べたように、最終的に観測される摩擦・接触帯電量は、接触界面を引き離す際、この分離過程での空気の絶縁破壊に伴う電荷緩和の結果（残余電荷）として与えられている可能性がある。こうした、接触面分離時の放電緩和の可能性については、これが接触帯電現象にあって重要な役割を果たしている可能性が指摘されることはあっても^{33,34)}、詳細に検討した研究例はこれまではなかった。本稿では

以下で、この点をめぐる検討について詳述する。この場合、実験的には、接触・分離過程を良く制御した接触帯電実験を、大気中で行うことが重要になる点を指摘しておきたい。

3. 衝突帯電実験

さて、議論を更に、粉体・粒子の、接触・摩擦・衝突に伴う電荷の発生の問題に進めよう。実際に、粉体・粒子を取り扱い、その帯電挙動を調べた研究も多くを挙げることができよう。こうした研究に於いて、粉体をバルクで取り扱って、例えば発生した電荷量を測定する実験などを行おうとする場合、結局の処、多くの粒子に生じた電荷の総量、或いはその平均値しか得られない、といった問題が生ずる（この問題については最近、粉体粒子の粒径・帯電量分布を測定する機器が開発されてきている³⁵⁻³⁸⁾）。或いは、特定の粒子の、衝突前後での帯電量変化をとらえることが困難で、ある操作の出口での粒子帯電量を測定することしかできないこと、なども論点として挙げられよう。このようにして、粉体を構成する個別粒子の帯電挙動を把握することが困難である結果として、議論が現象論的な段階に留まらざるを得ない場合は少なくない。

こうした観点から、筆者らは、直径3 mm程度の高分子製球形粒子をモデル試料とする衝突帯電実験を通じて検討を進めてきた^{3-5,39-42)}。この衝突帯電実験では、これらの（粉体と呼ぶには少々大きい）球形粒子を一個ずつ金属板へ衝突させ、この際に生じる電荷の移動量を実測することを通じて、個別粒子の帯電挙動を直接把握することができる。また、本法は、粒子の衝突速度・角度を制御することで、衝突に於ける粒子の変形、及び分離過程を再現性良く制御しながら実験できる利点を有する。

Fig. 2に、この衝突帯電実験に用いる実験装置の概念図を示す。空気銃から打ち出された球形高分子粒子は、Faraday-Cageを通過してから金属板ターゲットに衝突する。このFaraday-Cageで、粒子が衝突前に持っていた電荷の量（これを初期帯電量と呼ぶ）を測定する。ターゲットである金属板はエレクトロメータへ直結されている。衝突後にターゲットに残された電荷は、衝突時に

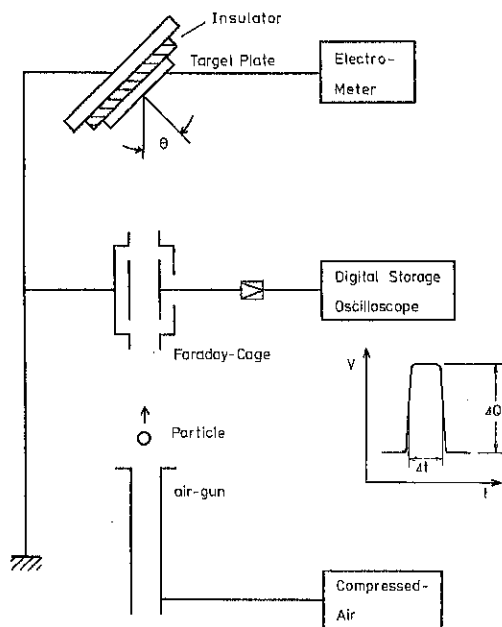


Fig. 2 衝突帯電実験装置の概念図

粒子側へ移動した電荷(これを衝突帯電量と呼ぶ)を補償する(正負逆で当量の)電荷であるから、エレクトロメータでこれを直接測定することで、衝突帯電量の値を得ることができる。

Fig. 3 に典型的な結果の一例として, teflon 粒子/Cr ターゲットの組み合わせで行った衝突帯電実験の結果を示す。図中, 衝突条件として, 衝突角度が 60° で衝突速度が15及び7m/s の場合の実験結果を比較して示してある。横軸が初期帯電量, 縦軸が衝突帯電量を示している。衝突帯電量は初期帯電量に対して直線的に依存する。この直線をその衝突条件に於ける帯電直線と呼ぶ。帯電直線と横軸の切片は, 初期帯電の効果に因って衝突時に正味の電荷移動が生じない点であり, この時の初期帯電量を平衡帯電量と呼んでいる。図から解るように, 帯電直線は衝突条件(衝突速度及び角度)に依存して変化するが, 平衡帯電量は, 衝突条件に依らずにほぼ一致する。一般に, 同じ粒子

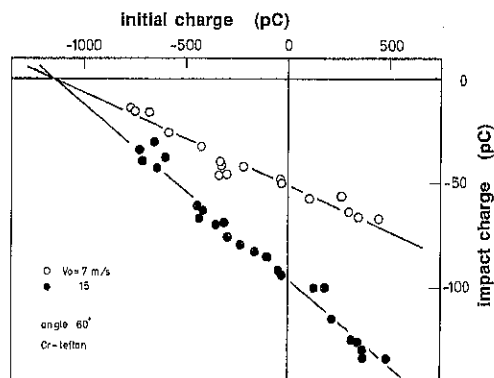


Fig. 3 衝突帯電実験結果の例

と金属ターゲットの組み合わせで行った, 衝突条件の異なる衝突帯電実験の結果を一つのグラフ上で比較すると, 複数の帯電直線は, 横軸との切片一点で交まる。

4. 単純なコンデンサモデルとその綻び

ここで紹介した衝突帯電実験の結果は定性的には, 最も単純なコンデンサモデルとの整合性が大変良いことが直ちに理解されるであろう。このモデルの概念図を Fig. 4 に示す。粒子は衝突に因って変形し, 接触面積 S で金属板に接触する。電荷の移動はこの部分だけで生じ, 電荷二重層を形成することになるから, この接触面を平板コンデンサと見做すことができる。接触ギャップ d で相対するコンデンサに, 接触電位差 V_c に相当する起電力を接続する。等価回路上での抵抗 R は, トンネル抵抗を表すと考えれば良い。勿論, 前提として, 接触面分離時に電荷緩和は起こらず, この時の電荷移動量がそのまま衝突帯電量として観測されると考える*)。こうすると, 回路が閉じる前に既にコンデンサの極板に存在する電荷(初期電荷)と, 回路が閉じた後の充電飽和電荷の差が衝突帯電量であることになる。このモデルに依れば, 衝突帯電量が初期帯電量に対して直線的に依存する

<脚注>

*) この仮定には若干の留保が必要である。電荷緩和の経路として, 通常考えられてきたのは, トンネル緩和であるが, ここでは, トンネル緩和は生じると考えても良い。トンネル電流が有効になる接触ギャップは普通せいぜい $\sim 10 \text{ \AA}$ 程度までと考えられている。従ってこの場合, このトンネル電流が有効な限界距離を極板間距離 d とするコンデンサにこの等価回路で電荷が蓄えられると考えても, 以下の議論は同じ事になる。

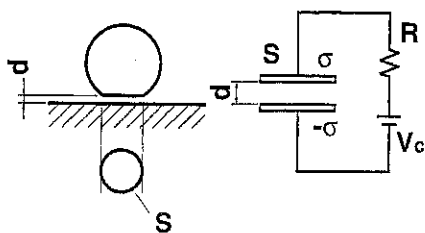


Fig. 4 コンデンサモデルの概念図

ことの自明性が容易に理解されよう。衝突条件に依る帯電直線の違いは、粒子変形量の違いによる接触面積、即ちコンデンサの極板面積の違いに帰すことができ、また、平衡帯電量がこの接触面積に依らないことも自明となる。

このモデルでは、等価回路に起電力一定の電池 V_c が接続されている。これは、様々なレベルでの電子状態密度の分布を仮定しないと言う点で、第2項で述べた様々な帯電モデルの中では、最も単純な金属-金属接触モデルと等価になる。同様に、トナーの帯電に関する実験結果が「表面状態密度の高密度側」に対応しているとする Shein ら^{2,43,44)}の主張は、これと全く等価である。即ち、この主張は、ここで述べた、衝突帯電実験に於ける、衝突帯電量が初期帯電量の直線的な関数になるという「定性的な」事実に沿うに過ぎない。

ではここで改めて、コンデンサモデルの綻びを確認しておこう。冒頭に述べた通り、このモデルは、観測される帯電量の絶対値を良く説明しない。この点については既に述べた通り、Shein らも難点として指摘している。また、4種類の高分子粒子と3種類の仕事関数の異なる金属板ターゲットを用いて、全ての組み合わせについて系統的に行った衝突帯電実験³⁾の結果は、平衡帯電量の値が金属板の仕事関数の値に対してインセンシティブで、寧ろ高分子の材質毎に決まっていることを示した(Fig. 5)。この結果もまた、ここで述べた単純なコンデンサモデルとは整合しないことが理解されるであろう。

5. 放電緩和を考慮する新しい帯電モデルの概念

かくしてようやく冒頭の議論に戻ることになる。ある電荷密度で帯電した接触表面が引き離されて行く過程を考えよう。この時、接触ギャップ

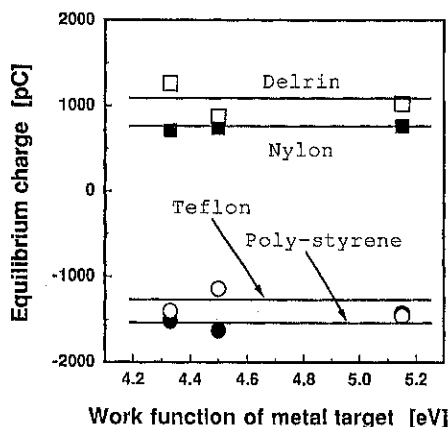


Fig. 5 平衡帯電量と金属ターゲットの仕事関数の関係

の増大に伴って接触面間の電位差は増大して行く。トンネル電流が有効な接触ギャップの範囲では、まず、トンネル緩和が生じて接触面間電位差を接触電位差に保つだろう。しかしながら、トンネル電流が有効な接触ギャップは大きく見積もってもせいぜい数10Å程度までと考えられるから⁴⁵⁾、以降、接触面間電位差は急激に増加して行き、ある段階で空気の絶縁限界を超えると考えられる。ここで、対向電極間の放電限界電圧を与えるものとしては、良く知られたパッシェンの法則⁴⁶⁾を援用することができる。パッシェンの法則は、対向電極間の放電開始電圧を、電極間を満たしているガス成分の圧力と極板間距離で規格化できるとするものであるから、例えば常圧の大気中で、放電開始電圧を接触ギャップの関数として示すことができる。Fig. 6 にここで述べる放電緩和モデルの概念図を示す。ターゲット表面と粒子表面の間の電位差もまた、接触ギャップの関数となる。今、ある初期帯電電荷を持った粒子がターゲットへ接近するとしよう。初期帯電量がある限界値以下ならば、この粒子の表面電位はパッシェンの放電限界を超えることなくターゲットへ至ることができる。ここで、接触部分で電荷の移動が生じるが、この電荷量はこれまで検討してきたように、放電緩和が生じるとする立場からは充分過剰である。粒子がリバウンドしてターゲットから離れると、接触ギャップの増加に伴って粒子表面電位は増加して行き、ある時点でパッシェンカーブに出会うことになる。ここで表面間で放電が生じ、

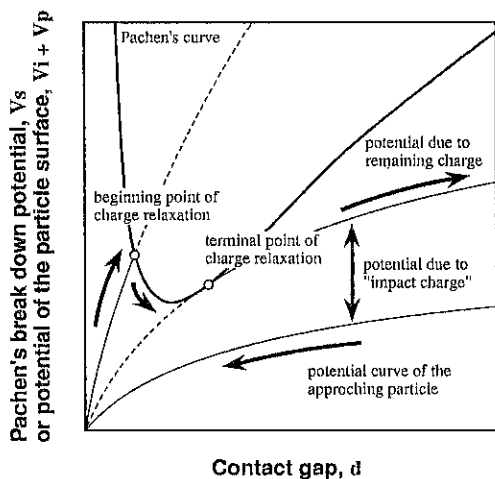


Fig. 6 放電緩和モデルの概念図

電荷が緩和し始める。粒子は電荷を失いながらターゲットから離れて行く。ある程度まで放電緩和が進行して電荷の一部が失われると、粒子の表面電位曲線がパッセンカーブに接する条件が満たされるであろう。この時、この接点にあたる接触ギャップ以降では、この表面電位曲線はパッセンカーブを下回るから、放電に伴う電荷緩和はこの時点で終了する。この時、粒子に残留している電荷の総和は、この粒子の初期帯電量よりも大きいので、この差異が衝突前後の粒子帯電量の差、即ち衝突帯電量として観測にかかることになる。

このモデルの具体的な検討を行う前提として、金属板近傍に置かれた誘電体粒子周りの電位分布を厳密に取り扱っておく必要がある。この問題を次に述べよう。

6. 導体壁近傍に置かれた帯電した誘電体周りの電位分布について

一様に帯電した球形粒子が導体壁の近傍にある場合を考える。この時粒子周りに生じる電場分布は、多くの場合、球の中心にある点電荷とその鏡像電荷によって生じる電場の重ね合わせで近似されるが、実際にはこれは、誘電体粒子の分極の効果を全く無視してしまっているという点で第0次の近似にあたる。この誘電体粒子が大きさを持てば、厳密には、鏡像電場によって誘電体上に誘電分極が生じ、この分極の鏡像が更に高次の分極を誘起する、といった効果を厳密に取り扱わなくて

はならず、最終的に粒子周りに生じる電場は、これら高次の誘電分極とその鏡像に因る電場を全て重ね合わせたものとして与えられることになる。このとき、この粒子周りの電位分布を求める問題は、鏡像の符号を含めた対称性を考慮すれば、等しい2つの球周りのラプラス方程式を解く問題に帰着する。この問題は、等球2粒子周りについて Xiaoping⁴⁷⁾によって、一般の(径の異なる)2球周りについては Stoy⁴⁸⁾によって、それぞれ回転双極座標系(Bi-spherical coordinates)上で解かれている。しかしながら、この、回転双極座標系上でラプラス方程式を得く方法には、最終段階で解くべき漸化式が数学的に閉じていない、特に粒子が近接している時に、極めて大きな計算機サイズを必要とする⁴⁹⁾、などの欠点がある。これらの難点を避けるために、筆者らは、Washizu⁵⁰⁾による Legendre 関数の再展開法を用い、対称性を考慮する方法で、より単純な回転球座標上でこの問題を解いた⁵¹⁻⁵³⁾。算法の詳細については長くなるのでここでは省略する。半径 a で比誘電率 ϵ の、表面電荷密度 σ で逆符号に一様帯電した同じ2つの球を考え、これらの中間にあると考えられる導体壁面と粒子表面とのギャップを d とする。計算結果は、長さは粒子半径 a で、電位は、真空の誘電率を ϵ_0 として、 $\sigma a / \epsilon_0$ で規格化しておく。

計算結果の一例を Fig. 7 に示す。これらは、比誘電率 $\epsilon = 5$ の一様帯電粒子について、接触ギャップがそれぞれ $d/a = 1.0, 0.1, 0.01$ の場合の、粒子周りの電位分布を、三次元表示と等高線表示で示したものである。接触ギャップが粒子半径程度以上になると、粒子周りの電場は孤立粒子周りのそれに近くなり、一方粒子が金属板へ接近するに従って、鏡像電場起因する粒子の誘電分極の効果が現れてくる様子が観られる。特に、再接近粒子の先端内部に観える等高線の屈曲は、高次分極の存在を端的に表している。また、Fig. 8 に、接触ギャップの関数としての粒子先端部の電位曲線を示す。粒子の比誘電率が大きいほど、分極の効果が大きくなることが示されている。

7. 平衡帯電量と高分子の比誘電率の関係⁵⁾

さて、以上の準備の下で「放電緩和モデル」の

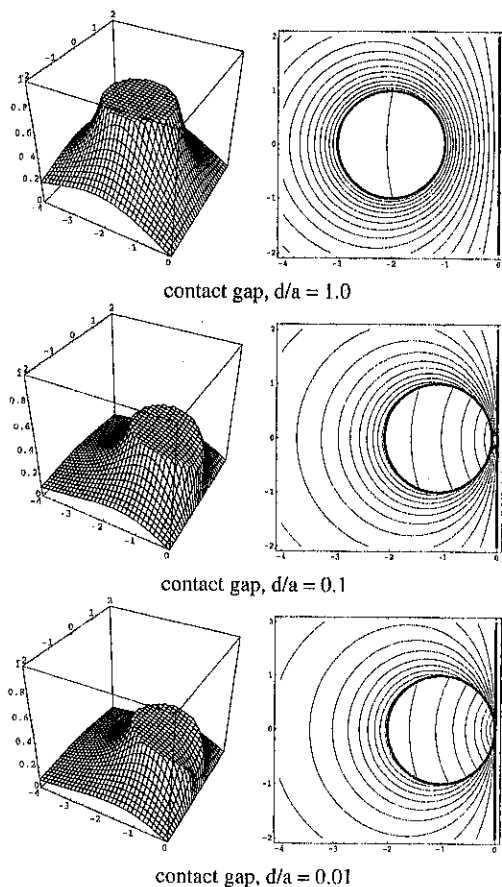


Fig. 7 導体壁近傍に置かれた一様帯電誘電体球周りの電位分布 ($\epsilon=5.0$ の粒子についての計算例)

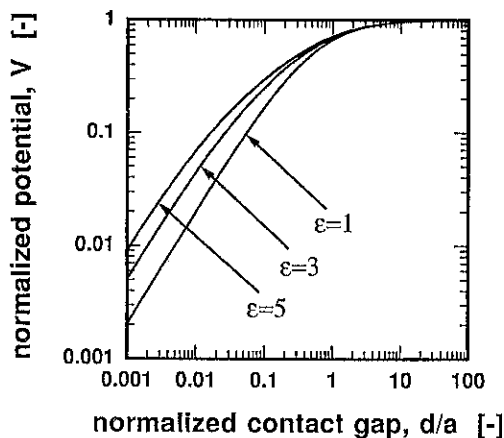


Fig. 8 粒子先端部の電位曲線

リアリティーをまず検証しよう。パッシェンの法則により、電極間で絶縁破壊が生じる電圧を、電極間距離の関数として与えておく。また、粒子表

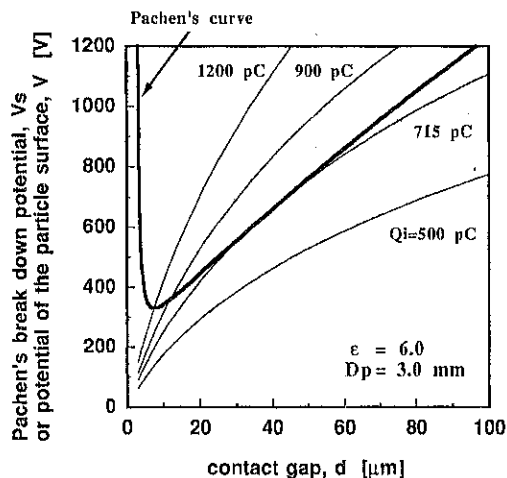


Fig. 9 パッシェンカーブと粒子表面電位曲線の関係

面の電位を与えるために、前項の（規格化されている）計算結果に実際の系のサイズを入れて再計算しておく。適当な初期帯電量を持った粒子が金属板へ近づいていくとき、粒子表面の電位は粒子—金属板間の距離の変化に伴って変化する。この電位曲線は、粒子の持つ初期帯電電荷量に依って、当然のことながら異なるわけだが、適当な初期帯電電荷を選べば、これらはパッシェンカーブに絡むであろう。Fig. 9 に、一例として、粒子比誘電率 $\epsilon=6$ 、粒子直径 $Dp=3.0\text{mm}$ の場合について、幾つかの、適当な初期帯電電荷を持った粒子について粒子表面の電位曲線を与え、これらと常圧の空気に対するパッシェンカーブを比較して示した。注目して欲しいのは、既に Fig. 3 で観たような衝突帯電実験に於いて実際に観測されている粒子の初期帯電量と、今ここに示されている電位曲線を与える初期帯電量のオーダーが等しい点である。つまり、現実的な粒子初期帯電量に対して、放電限界がその付近に存在している。この点が重要である。

ある初期帯電量以下の初期帯電電荷を持つ粒子は、放電によって電荷を失うことなく、金属板に接触するまで接近することができる。今、パッシェンカーブに接するような初期帯電を持つ粒子が金属板に接触するところまでたどり着いたとする。ここで、これと同符号の電荷が金属板から移動したとすると、分離過程ではこの余剰電荷は放電によって緩和しなくてはならない。ここで、こ

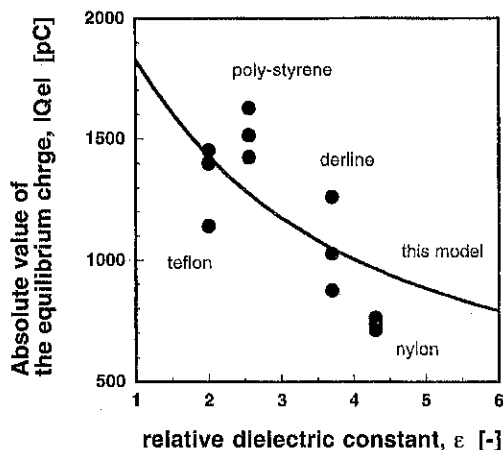


Fig.10 粒子比誘電率と平衡帯電量の関係

のパスシェンカーブに接するような初期帯電電荷を持った粒子は、分離過程で、接触時に得た接触帯電電荷を全て、余剰電荷として緩和してしまうと考えれば、この時の初期帯電量が平衡帯電量に等しいことになる。この仮定に基づけば、平衡帯電量は粒子の材料の比誘電率だけで決まる。各比誘電率の粒子についてこの条件を満たす初期帯電電荷量（の絶対値）を求め、これを既に観た実験値（Fig. 5）と比較したものを Fig. 10 に示す。実験値とモデルの与える計算値は良い一致を示していることが解る。

8. 衝突帯電の雰囲気ガス依存性⁵⁾

さて、以上観てきた「放電緩和モデル」に従えば、直ちに次のような予測が可能となることが理解される。即ち、ここまで示してきた衝突帯電実験は、常圧・常温の大気条件下で行っているが、ここで、空気と絶縁限界特性の異なるガス雰囲気中でこの衝突帯電実験を行えば、分離時の放電緩和特性が変化するから、これに因って粒子の衝突帯電特性が変化するであろう。例えばアルゴンは、空気に比べて放電の生じやすいガスであることが知られている。参考の為に、Fig. 11 に空気とアルゴンに対するパスシェンカーブを比較して示しておく。

衝突帯電の雰囲気ガスをアルゴンガスとして、他の点は従来と同様の衝突帯電実験を行った場合の結果の一例を Fig. 12 に示す。これは、直径3.2 mm の delrine 粒子を用い、衝突速度14m/s、衝突

角度45°で行った衝突帯電実験から得られる帯電直線を、雰囲気ガスが空気の場合とアルゴンの場合について比較して示したものである。絶縁限界電圧の低いアルゴン雰囲気下の衝突帯電量（の絶対値）が、空気雰囲気の場合に比較して、明らかに小さい値になっていることが解る。これら帯電直線の変化は、「平衡帯電量」の変化で代表させて比較すれば良い。そこで、既に示した空気雰囲気下での衝突帯電実験から得られる平衡帯電量と、アルゴン雰囲気下での実験から得られる平衡帯電量を比較して示したのが Fig. 13 である。また、前項で述べたような手続きによって放電緩和モデルから予測される平衡帯電量を、アルゴンガス雰囲気の場合について求め、これを図中に示した。理

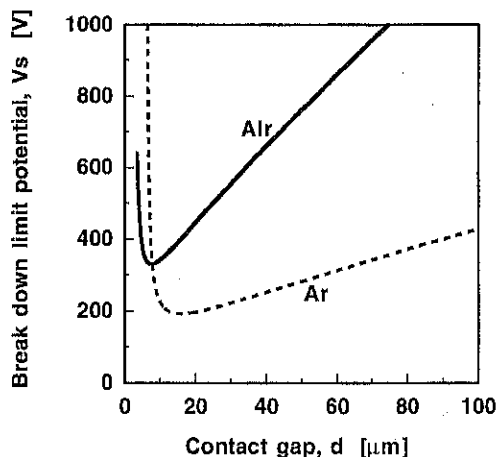


Fig.11 空気とアルゴンのパスシェンカーブ

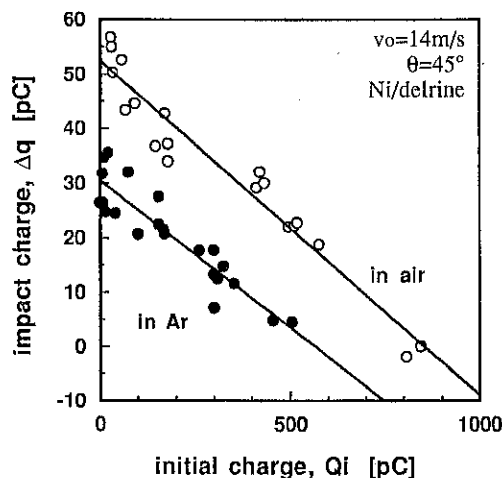


Fig.12 雰囲気ガスの異なる条件での衝突帯電実験結果の比較

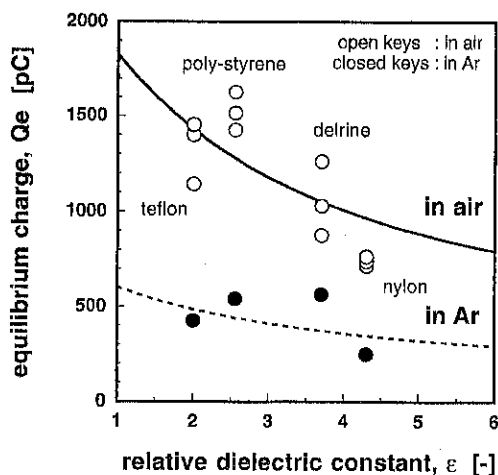


Fig. 13 平衡帯電量に対する雰囲気気ガスの影響

論線はデータを十分良く説明しており、これは、これまで述べてきた、放電緩和モデルに基づく平衡帯電量決定手続きが有効なことを示している。

9. おわりに

以上、粒子の衝突・接触後の分離過程での、放電に伴う電荷緩和を考慮する新しい衝突帯電量決定機構の概念を示し、このモデルが、衝突帯電実験から得られる「平衡帯電量」を良く説明すること、また、帯電特性の雰囲気ガス依存性を良く予言することを述べてきた。こののち更に、任意の初期帯電量に対する一般の場合について放電緩和過程についての詳細な検討を行う必要がある。このためには、接触面が部分的に帯電した粒子周りの電位分布を厳密に取り扱っておく必要がある^{6a)}(ここまでの議論では、一様な初期帯電電荷に起因する電位だけを考えていたわけだが)。残念ながら、これら一般の場合の取り扱いについては紙面の制約でこれ以上紹介する余裕が無い。ここでは結論だけを述べることにすると、この「放電緩和モデル」は、粒子の衝突帯電量の初期帯電量に対する直線的な依存性を説明することが解っている⁴⁾。また、このモデル予測は、実験値と定量的に良く一致する。従ってこの放電緩和モデルは、本稿の議論の中で述べてきた、「単純なコンデンサモデル」が持つ難点を基本的には完全に解決していると言えることができるであろう。何れにせよ今後、少なくとも大気中で生じる粒子の帯電現象を取り扱うような場合には、この、放電に伴う電荷緩和

をめぐる視点が重要になるものと考えている。

references

- 1) J. Lowell and A. C. Rose-Innes, *Adv. Phys.*, **29** (1980) 947
- 2) L. B. Schein, M. LaHa, and G. Marshall, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 6817
- 3) 松山, 山本, 粉体工学会誌, **31** (1994) 157
- 4) 松山, 山本, 第32回粉体に関する討論会講演要旨集 (1994; つくば) 62
- 5) T. Matsuyama and H. Yamamoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, in press
- 6) 響田, 粉砕**36** (1992) 133
- 7) 塚田捷, 「仕事関数」 (1983; 共立出版)
- 8) J. Lowell, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **8** (1975) 53
- 9) R. G. C. Arridge, *Brit. J. Appl. Phys.*, **18** (1967) 1311
- 10) D. K. Davies, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2** (1969) 1533
- 11) D. K. Davies, "Advances in Static Electricity" (ed. W. de Geest), (1970) Auxila, Brussels
- 12) e. g. J. Henniker, *Nature*, **196** (1962) 474
- 13) J. A. Cross, "Electrostatics", (1987) Adam-Hilger, Bristol, 31
- 14) H. Bauser, W. Klopffer, and H. Rabenhort, "Advances in Static Electricity" (ed. W. de Geest), (1970) Auxila, Brussels
- 15) A. Chowdry and C. R. Westage, *J. Phys. D.*, **7** (1974) 713
- 16) T. K. Fabish and C. B. Duke, *J. Appl. Phys.*, **48** (1977) 4256
- 17) C. B. Duke and T. K. Fabish, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 315
- 18) C. B. Duke, W. R. Salaneck, T. J. Fabish, J. J. Ritsko, H. R. Thomas, and A. Paton, *Phys. Rev. B.*, **18** (1978) 5717
- 19) C. B. Duke, *Surf. Sci.*, **70** (1978) 674
- 20) C. B. Duke, "Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces, vol.1", ed. K. L. Mittel, (1983; Plenum) 463
- 21) T. J. Fabish, C. B. Duke, M. L. Hair, and H.

- M. Saltsburg, J. Appl. Phys., **51** (1980)1247
- 22) I. Shinohara, F. Yamamoto, H. Anzai, and S. Endo, J. Electros., **2** (1976)99
- 23) J. A. Medley, Brit. J. Appl. Phys., **2**(1953)28
- 24) H. W. Gibson, J. Am. Chem. Soc., **97** (1975) 3832
- 25) 新村, 鈴鹿, 静電気学会誌, **12** (1988) 223
- 26) 安西, 山鹿, 電子写真学会・静電気学会ジョイントセミナー (1990; 東京) 35
- 27) 須方, 伊東, 松嶋, 木原, 電子写真学会 Japan Hardcopy '94 (1994; Tokyo) 97
- 28) 鈴木, 磯田, 高橋, 電子写真学会 Japan Hardcopy'92 (1992; 東京) 93
- 29) L. H. Lee, J. Electros., **32** (1994)32
- 30) 柳田, 電子写真学会1990年度第3回研究会 (1990; 東京)
- 31) F. W. Follows, J. Lowell, M. P. W. Wilson, J. Electros., **26** (1991)261
- 32) H. A. Mizes, E. M. Conxell, and D. P. Salamida, Appl. Phys. Lett., **56** (1990)1597
- 33) A. Wahlin and G. Backstorm, J. Appl. Phys., **45** (1974)2058
- 34) D. A. Hays, J. Chem. Phys., **61** (1974)1455
- 35) M. K. Mazumder, R. E. Ware, T. Yokoyama, B. Rubin, and D. Kamp, Conf. Rec. 1987 IEEE/IAS Ann. Meet. II, (1987; Atlanta)1606
- 36) M. K. Mazumder, KONA, No.11 (1993)105
- 37) 彼谷, 辻本, 笹辺, 吉川, M. K. Mazumder, 粉体工学会誌, **31** (1994) 202
- 38) 轡田, 菅井, 井澤, 岡田, 彼谷, 笹辺, M. K. Mazumder, 電子写真学会 Japan Hardcopy '92 (1992) 105
- 39) H. Yamamoto and B. Scarlett, Part. Character., **3**(1986)117
- 40) 松山, 山本, 粉体工学会誌, **24** (1987) 765
- 41) T. Matsuyama and H. Yamamoto, IEEE Trans. Ind. Appl., **30** (1994)602
- 42) T. Matsuyama and H. Yamamoto, IEEE Trans. Ind. Appl., in press
- 43) L. B. Shein, M. LaHa and D. Novotny, Phys. Lett. A, **167** (1992)79
- 44) L. B. Shein, J. Imag. Sci. Tech., **37** (1993)1
- 45) J. G. Simmons, J. Appl. Phys., **34** (1963)1793
- 46) 例えば「静電気ハンドブック」(1981; オーム社) 215
- 47) C. Xiaoping, J. Electros., **19** (1987)201
- 48) R. D. Stoy, J. Appl. Phys., **65** (1989)2611
- 49) R. D. Stoy, personal communication
- 50) M. Washizu, J. Electros., **29**(1992)177
- 51) 松山, 山本, 鷲津, 静電気学会講演論文集 '93 (1993; 諏訪) 145
- 52) T. Matsuyama and H. Yamamoto, AIChE/Part. Tech. Forum (1994; Denver)30
- 53) T. Matsuyama, H. Yamamoto, M. Washizu, J. Electros., in press

粉体プロセスにおけるリアルタイム計測技術の進歩

宮南 啓*
Kei Miyanami

1. はじめに

粉体プロセスは、ハイテクノロジーを支えている種々の機能性複合材料やわれわれの日常生活を豊かにしてくれているいろいろな機能性複合製品、ならびにそれらの原材料等の生産工程において、重要な役割を演じている。

粉体プロセスは、貯蔵、供給、輸送、粉碎、分級、混合、混練、造粒および成形等種々の単位操作の組合せて構成されている。望ましい品質を持った製品ないしは中間体を安定して得るためには、最適操作条件における粉体プロセスの安定した操業・運転が必要である。それを実現するためには、まず、粉体プロセスを構成している各単位操作機器の最適操作条件を知り、その運転を安定させなければならない。

最適操作条件の探索と安定した操業・運転の基本がプロセスにおける各種状態量のオンライン・リアルタイム計測とその制御にあることは別に粉体プロセスに限ったことではないが、粉体プロセスの場合には、現場技術者の熟練・経験と勘に依存している要素が多い。それは、もちろん、粉体が千差万別の性状を示し、取り扱いが難しい対象物であるからである。「粉体」は多数の固体粒子の集合体で、各構成粒子間に適度の相互作用力が働いている状態であるが、この適度の相互作用力が

時と場合によって、味方にもなれば敵にもなる。

しかしながら、粉体プロセスを操業・運転する技術者と製品の両者に対する安全性を確保することが必要であるし、生産性を向上させたい、という願望は常に存在するわけであって、粉体プロセスのインテリジェントFA化は時代の要請であろう。

ここでは、粉体プロセスの自動化に必要な不可欠な種々のオンライン・リアルタイム計測技術とその進歩の過程および自動化への応用例等について述べることにする。

2. 粉体プロセスにおける制御変数と操作変数

Fig. 1 に示すように、制御の基本は、制御したい粉体の状態量や機器の操作条件等（制御変数）を「センサー+ α 」によって計測し、それが目標値（状況や目的等に応じて時間的に変化させる場合もある～とくに回分操作）と等しくなるように、機器の他の操作条件等（操作変数）を予め定められた手順に従って「調節計+ β 」を経て変化させることである（フィードバック制御）。

粉体プロセスにおいて考えられる制御変数と操作変数を列挙すると、Table 1 のようになる。ただし、この分類は便宜的なものであって、制御変数の中には操作変数になるものがあるし、その逆の場合もある。また、各変数に含まれている情報量の多寡に応じて、計測および制御が難しいものと簡単なものがある。

これらの状態量の計測は、もちろん、各種セン

* 大阪府立大学工学部化学工学科
(〒593 大阪府堺市学園町1-1)
Tel (0722) 52-1161

サーによって行なわれる。Table 2 は、現在市販されている入手可能なセンサーを用途や原理に基づいて分類して示したものである。また、これらの他にも、例えば、液体クロマトグラフやガスクロマトグラフのような成分・濃度等を計測する、いわゆる分析機器もセンサーの一つと考えられる。粒度分布測定装置もまたしかりである。

さて、情報理論の教えるところによれば、一定量の情報を伝送するためには占有周波数帯域と伝送所要時間の積のある一定値が必要である。身近な例をあげると、占有する周波数帯域幅の順に、テレビジョン放送、FM放送、中波帯ラジオ放送、電話（テレファックス）、テレックスおよびモールス符号通信（商業通信ではすでに使わなくなっている）となり、この順に一定時間内に伝送できる情報量は少なくなる。成分・濃度あるいは粒度分布という状態量が持っている情報量は、実は非常に多いのであり、そのためにこれらの計測には時間がかかるのである。また、リアルタイムを指向して計測時間を短くするために、種々特別の工夫

がなされてきている。

粒度分布の測定において、どのような粒度を計測しているかは別問題として、例えば対象とする粉体の粒子を一つずつ採りだして大きさを測り、適当な区間毎に分類・計数するのが最も基本的な方法であるが、非常に時間と手間がかかる。一方、粉体を平面上にばらまき、それをテレビカメラで捉えて映像信号に適切な処理を施すと（画像処理）、短時間に粒度分布をもとめることができる。これは情報を取り入れる間口（占有周波数帯域幅）を広げることに相当している。

要するに、オンライン・リアルタイムで粉体プロセスの状態量を計測するために用いることのできるセンサーの種類には限りがあり、力、電磁波（光、赤外線等）、音波、熱および電磁気作用の各センサーのみである。それに対し、粉体プロセスにおいては、計測・制御したい状態量は情報量が多く広範囲であり、計測・制御するのが難しいものが多い。したがって、温度や圧力等単独のセンサーで計測できる状態量を除いても、かなり多く

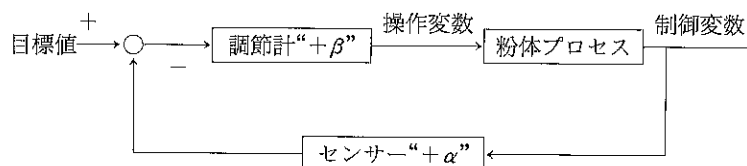


Fig. 1 粉体プロセスの計測・制御システム

Table 1 粉体プロセスにおける制御変数と操作変数

制御変数	粒子径（及びその分布）、粒子形状、見掛け密度、組成、濃度、水分混合度、混練度、分散度、造粒度、コーティング度 製品品質（各種の機能性）
操作変数	供給速度、流量、レベル、温度、圧力、湿度 消費電力、帯電量、回転速度 振動のパラメータ（振幅、周波数、波形、加速度等）

Table 2 入手可能な種々のセンサー

計 測 量	センサーで用いられている原理等
長さ、角度、変位	金属・半導体抵抗体、圧電素子、磁歪効果、静電容量、渦電流、光、磁気
速度、加速度、力 圧力、トルク	力＝弾性係数×弾性変位、力＝質量×加速度より加速度∝変位となるので、原理的には長さ、角度、変位と同じ
流量、流速	衝撃力、差圧、容積、電磁気、超音波、質量、レーザー・ドップラー
温 度	熱起電力、電気抵抗、半導体、圧電素子、磁気、熱放射
光	光電子放射、光導電、光起電力
磁 気	ホール素子、電磁誘導、磁気吸引反発、核磁気共鳴、超伝導（SQUID）

の重要な状態量は、以下に述べる三つのうちのいずれかの方法あるいはそれらを組合せた方法によって計測せざるを得ない：

- (1) 単独のセンサーを用いて、ある状態量の時間的変動を計測し、何らかの演算（相関解析やスペクトル解析）を行なう方法。
- (2) 同種のセンサーを複数個用いて、空間的に異なった場所のある状態量を計測し、何らかの演算（平均値や分散の計算）を行なう方法。
- (3) 異種のセンサーを複数個用いて、異なった状態量を幾つか計測し、何らかの演算（数学モデルが必要）を行なう方法。

いずれの方法でも、何らかのアナログ演算装置かデジタル・コンピュータとそのソフトウェアが必要である。Fig. 1 の中でセンサーのところには“ α ”と記してあるのは、その意味である。最近になって、この種のセンサー+“ α ”が一つのシステムとして市販されるようになってきている。

なお、粉体プロセスの状態量が計測されたとして、それが目標値からずれていた場合に、粉体プロセスの何をどのように操作すればよいか、という問題が生じてくる。粉体プロセスやその構成単位操作機器の静特性や動特性の定式化は、他の工業プロセスにくらべて、まだ、かなり遅れている。それは不可能とはいえないまでも、極めて困難な

ことなのであり、フィードフォワード制御系の設計も覚束ない。ケースバイケースに、ある程度の時間と経費をかけて、地道に解決し、「調節計+“ β ”」を開発していくのが良さそうである。また、ファジィ制御の可能性を考えるのが良いかも知れない。

3. 混合プロセスにおける混合度のリアルタイム計測

混合とは、2種類あるいはそれ以上の粉体を掻き混ぜて（攪拌して＝粉体に外力を加えて）均質な混合物を造る操作のことである。実際の製造プロセスにおいては、粉体の混合のみで最終製品ができて目的が達成されることは希であり、必ず後に続くいくつかの操作を経て最終製品になる。したがって、混合物の均質度は最終製品の品質・機能・性能と対応して定義ないしは評価されなければならないが、混合という操作のみを評価するときには、統計学的に定義される混合度（degree of mixedness）を用いる。

例えば、AとBという粉体の混合物から無作為（ランダム）にサンプル（ある適当な粉体粒子数を含んでいる必要あり）をある適当な個数だけ採取し、各サンプル中の着目成分（例えばA）の濃度（含有率）を分析する。ついで、サンプル平均

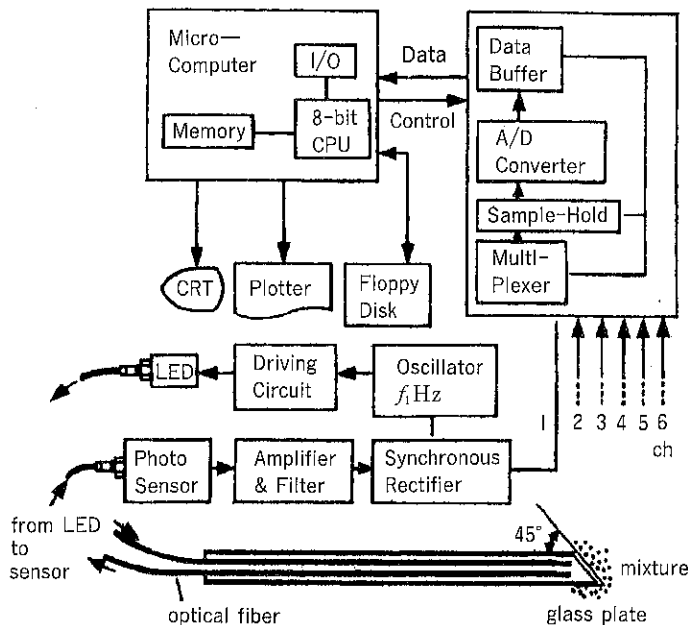


Fig. 2 粉体混合物の混合度連続計測システム

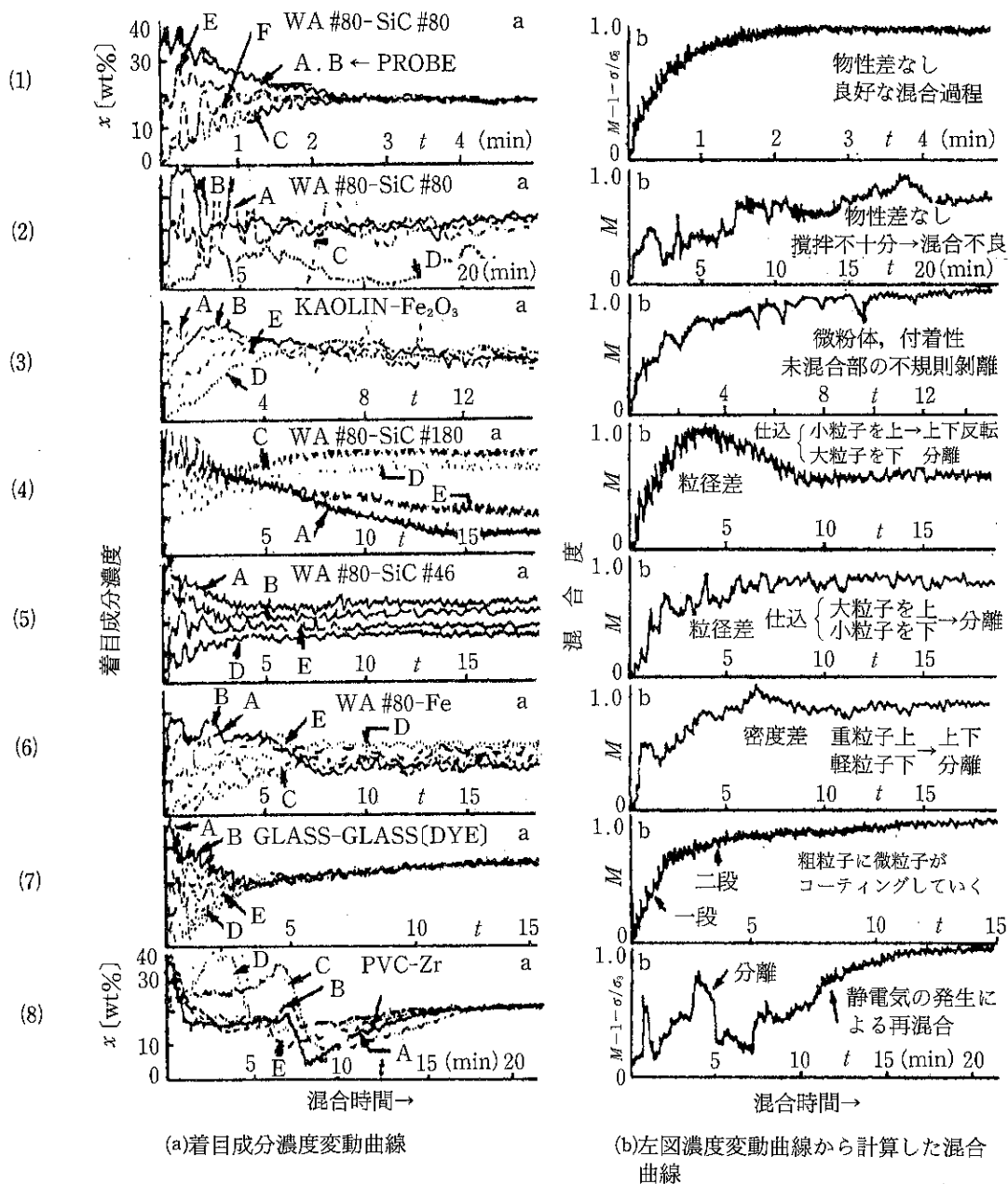


Fig. 3 容器振動・攪拌型粉体混合機による各種2成分粉体系の混合特性の測定例

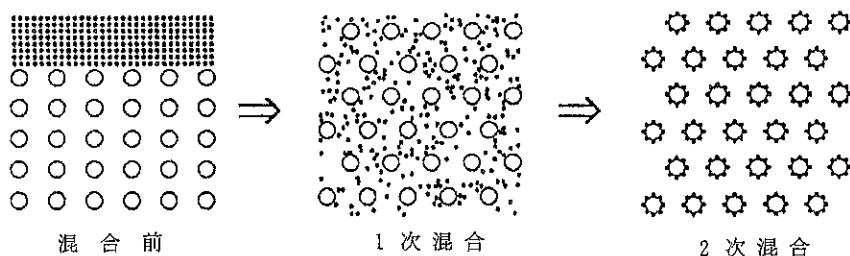


Fig. 4 粉体混合物の1次混合(不規則混合物)と2次混合(規則混合物)

および分散（標準偏差）を計算すれば、分散あるいは標準偏差が小さい程、当然、その混合物はより均質であると判断できる。実用的にはこれで十分評価できるが、サンプリングや分析とデータ整理に手間と時間がかかるので、いろいろな工夫が必要である。筆者らは、暗色の粉体と明色の粉体の混合物の混合度をオンライン・リアルタイムで計測する Fig. 2 に示すようなシステムを開発した²⁾。原理的には既存の確立されている技術の組合せであるが、エレクトロニクスと光ファイバーの目覚ましい発展によって具体化できたものである。Fig. 3 にいくつかの測定例を示した。なお、このシステムは、センサー+αとして市販されており、種々の混合装置の用途に応じた選択基準の確立、最適操作条件の設定および装置改良の指針確立等いろいろな方面に適用可能である³⁻¹⁰⁾。

さて、どこまで均質にできるかは装置形式によるが、理想的な場合を想定すると、それは完全混合状態ということになる。しかし、その考え方が二つある。Fig. 4 を参照して：

- (1) 着目成分粒子を見出だす確率が混合物中の至るところで等しい状態（完全不規則混合物～1次混合～分散は零にはならない）。
- (2) 着目成分の組成が混合物中の至るところで等しい状態（規則混合物～2次混合～分散は零に近い）。

通常の粉体混合装置では(2)の状態を得ることは難しく、精々(1)の状態までである。しかし、最近の高度な機能性複合材料の中には(2)の状態までもっていくことが要求される場合があり、そのためには高剪断力や高衝撃力を発生できる装置ないしは混練操作が必要である。なお、Fig. 3 中、(7)の例はそのような過程の一例を捉えており、Fig. 2 のシステムが1次混合のみならず2次混合の過程をも評価できることがわかる。

4. 混練プロセスの計測¹¹⁻¹⁹⁾

混練とは、粉体に少量の液体または／および微粉体を結合材（バインダー）として加え各粉体粒子を結合材で包み（コーティング）、均質な可塑性

物質あるいはペースト状物質を造ったり、高粘度物質に微量の微粉体や液状添加物を強力に練り込む操作のことである。この操作では混練の度合い（程度）、すなわち混練度をオンライン・リアルタイムに把握することが自動化のキポイントになるが、混練度は本来微視的な所見に基づいて決定される状態量であり、通常は熟練者の経験と勘に頼っている場合が多い。

鋳物の生型砂の混練に端を発する、種々の機能性複合材料製造プロセスに関する筆者らの研究によれば、回分式および連続式を含む種々の混練装置において、その消費電力または攪拌軸トルクの時間的変動を（単独のセンサーを用いて）連続的に計測・観測・解析することによって、混練状態を把握できることが明らかになっている。ただ、その場合に以下のようなステップを踏むことが必要である：

- (1) 混練装置に消費電力計（単なる電流計では不可）あるいは軸トルク計を取り付け、消費電力等の時間的変動を、電氣的に再生可能な形で記録する。
- (2) 混練物を電子顕微鏡やX線マイクロアナライザー（XMA）あるいは／およびトンネル顕微鏡等の微視的評価手段によって観察（場合によっては画像処理）し、表面や内部の状態に関するデータを得ると共に種々の必要な材料試験を行なって力学的特性を調べる。
- (3) 混練物をさらに処理して、できる限り最終製品に近い状態にもっていき、その機能性等品質を評価する。
- (4) 以上の結果を総合して、最終的な評価・判断・決定体系を作成する。

このようなセンサーの実用例としては、パン生地混練装置用のものがある²⁰⁾。小麦粉に水その他の添加物を加え、混練を開始してからの装置の消費電力の長期と短期の時間的変動を計測し、多くの経験に基づいて作成されたソフトウェアを用いて演算処理を施すことによって、いろいろな小麦粉のブレンドに応じて、程よい練り上がりのパン生地が得られた時点で装置の運転を停止してくれる制

御装置が開発されているようである。最近では、さらにファジィ理論が適用されたものも開発されているとのことである。

5. 造粒プロセスの計測と制御^{21~28)}

取り扱いが面倒な微粉体に結合材を加えて、取り扱いが容易になる程度にまで粉体粒子を大きくする操作を造粒という。Fig. 5 は、回分式攪拌造粒装置を運転する場合の造粒終点計測システムの一例である。造粒開始時点から測定した装置の消費電力の時間的变化はA/D変換後、ある一定時間毎に、コンピュータに搭載してあるFFT(高速フーリエ変換プログラム)あるいはスペクトラム・アナライザにかけてスペクトル解析を行なうようになっている。その結果と各時点でサンプリングした造粒物の粒度分布等を対比させて詳細に検討したところ、ある特定周波数成分の強度が小さくなった時点で造粒が終了していることがわかった。これは、造粒物の粒度分布の広がりアジテータの消費電力の変動量に影響しているからであり、変動強度が最小値を示した後に、再造粒が起こると再び増加する。また、時間的に変化する消費電力の平均値のまわりの変動成分の二乗平均値の平方根(変動強度)の時間的变化も造粒終点の指標になることがわかっている。コスト的にはこの方が安い。なお、このシステムは、スケール・アップした造粒装置にも適用可能であり、すでに実用化されている。

Fig. 6 は転動式複合造粒装置(流動層型)の計測・制御システムを示したものである。この型式

の造粒装置では流動状態および造粒物の性状がバインダーの割合(水分)によって大きく影響を受けるため(さらに、それらの動特性の定量的把握が困難であるため)、赤外線水分計および超音波層高センサーによって装置内部の造粒物の水分および流動状態を計測し、それらがある定められた範囲内に入るように、バインダー添加ポンプの送液速度およびブローア空気流量をファジィ制御する方式をとっている。Fig. 7 はそのブロック線図である。また、Fig. 8 は制御結果の一例である。このシステムによって顆粒かぜ薬を製造したところ、押し出し造粒による従来の造粒製品にくらべて優るとも劣らぬ製品が得られることが明らかにされている。

6. 粒度分布のオンライン・リアルタイム計測

粉体粒子のコーティング過程や時々刻々と成長してゆく造粒中の流動している粒子をリアルタイムに見ることができ、しかも粒度分布や形状係数を計測することのできる、画期的な粒子撮影・画像解析システムが、最近、開発された。その概略をFig. 9に示す。このシステムを利用することによって、従来からブラックボックスとして取り扱ってきた転動・流動層内の状態の解明、造粒・コーティング操作の運転管理や合理的な終点決定等が可能になり、生産性の向上にも役立つものと考えられる。このシステムも、高性能CCDカメラや超高速パラレルプロセッサ等エレクトロニクスの発展に伴って実現可能となったものである。

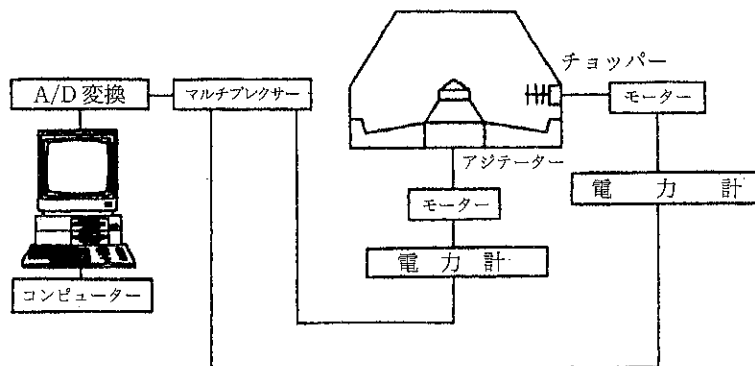
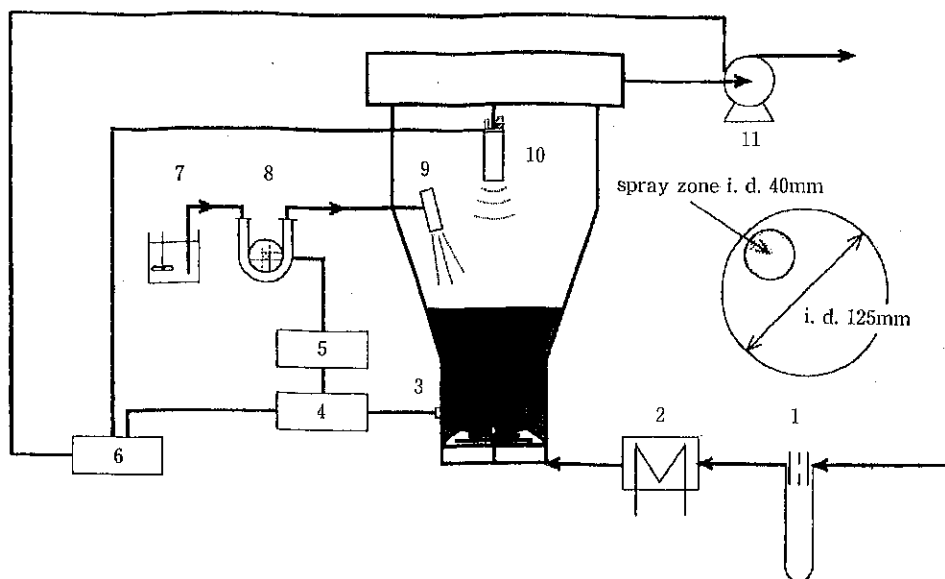


Fig. 5 攪拌造粒装置における造粒終点の計測システム



1, orifice; 2, heater; 3, optical fiber; 4, IR moisture sensor; 5, PID controller; 6, fuzzy controller; 7, binder liquid; 8, pump; 9, spray nozzle; 10, ultrasonic sensor; 11, blower.

Fig. 6 流動層型転動造粒装置の計測・制御システム

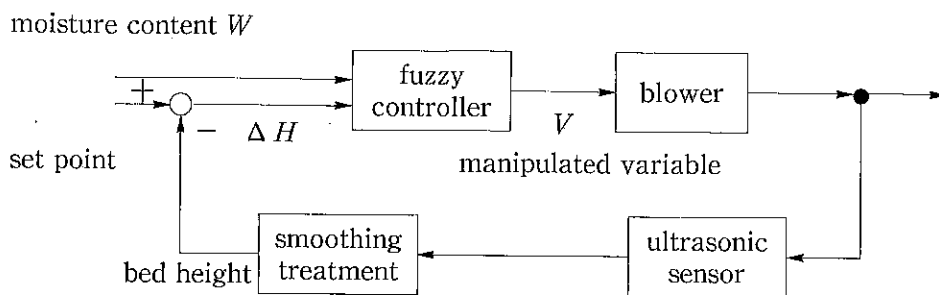


Fig. 7 Fig. 6 のファジィ制御システムのブロック線図

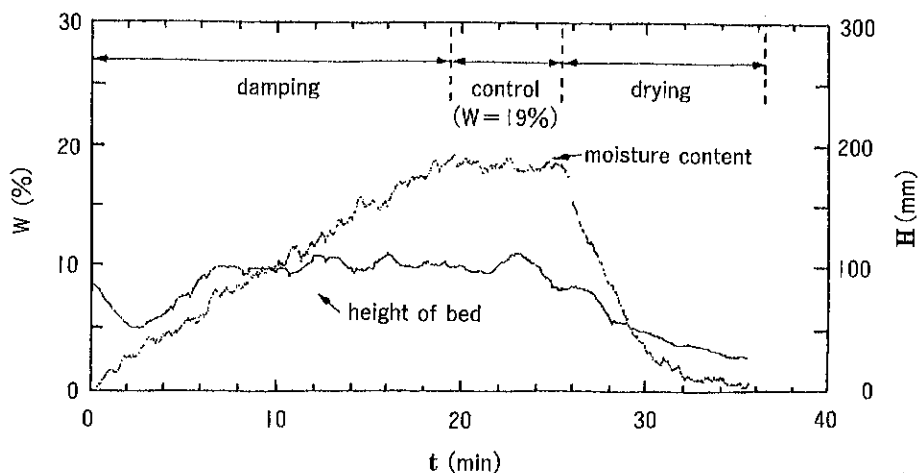


Fig. 8 流動層高および水分制御の実験結果の一例

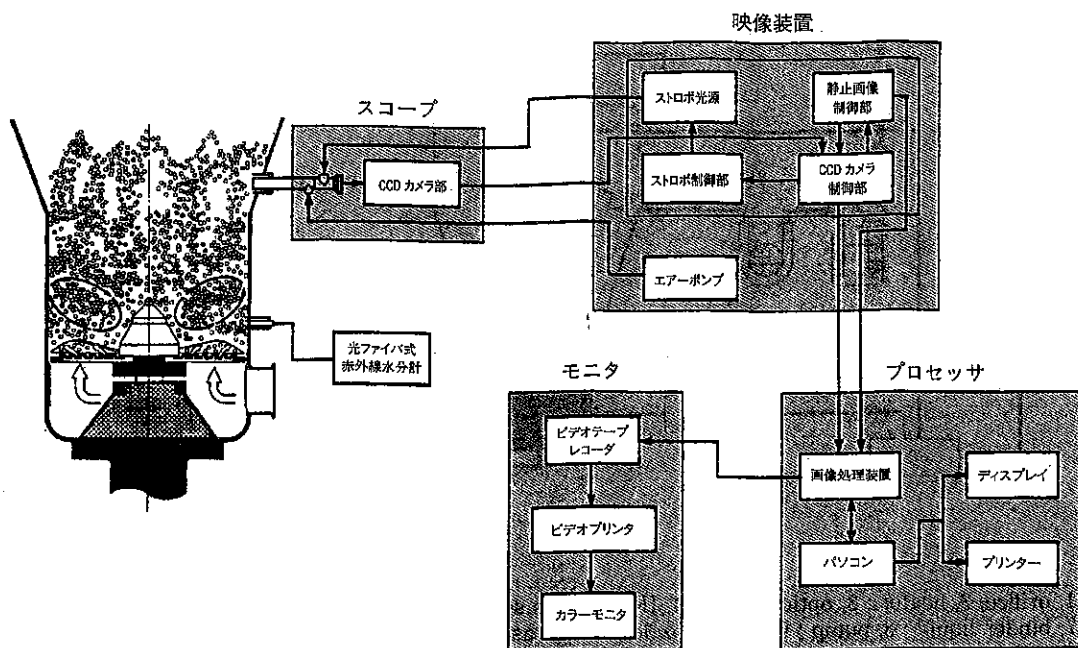


Fig. 9 流動している粉体粒子群の粒度分布・形状係数等のリアルタイム計測システム

7. おわりに

粉体プロセスのリアルタイム計測技術の進歩の過程は、粉体に関連している種々の現象と粉体プロセスにおいて把握したい状態量の因果関係の認識過程、そのような現象を捉えるセンサーの開発・選択の過程および信号・情報処理システムの開発を支えている種々の理論体系とエレクトロニクス技術の進歩の過程と並行している。また、他の分野で確立されている種々の計測技術等の適切な組合せの技術の開発の過程でもある。研究開発段階では予算の許されるかぎり、入手可能なセンサーを出来るかぎり多く粉体プロセスに取り付け、測れるものは何でも電気信号として再生可能の形で記録して、いろいろな角度から検討を加えることによって、種々の粉体プロセスのリアルタイム計測技術が開発可能であると考えられる。今後の益々の発展を期待したい。

参考文献

- 1) 宮南：粉体工学会誌，17，319 (1980)。
- 2) 佐藤，出口，小村，宮南：*ibid.*，22，79 (1985)。

- 3) 日本粉体工業技術協会編：混合混練技術，日刊工業新聞社 (1980)。
- 4) 佐藤，出口，宮南：粉体工学会誌，24，647 (1987)。
- 5) 佐藤，丸橋，宮南，内木，近藤：*ibid.*，22，139 (1988)。
- 6) Alonso, M., M. Satoh, K. Miyanami : *Powder Technology*, 56, 135 (1988)。
- 7) *idem.* : *ibid.*，59, 65 (1989)。
- 8) Alonso, M., M. Satoh, T. Shigemura, K. Miyanami : *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 68, 149 (1990)。
- 9) Alonso, M., M. Satoh, K. Miyanami : *KONA*, 7, 97 (1989)。
- 10) 佐藤，山下，吉田，長谷川，宮南：粉体工学会誌，30，390，(1993)。
- 11) 寺下，宮南，木村：材料，32，958 (1983)。
- 12) *idem.* : 粉体工学会誌，20，548 (1983)。
- 13) 寺下，木村，塚口，宮南：*ibid.*，20，733 (1983)。
- 14) 寺下，塚口，宮南：材料，35，398 (1986)。
- 15) 寺下，三井，宮南，坂本，堀越：粉体工学会誌，25，344 (1988)。

- 16) 寺下, 矢部, 泉田, 宮南: *ibid.*, **25**, 354 (1988).
- 17) 矢部, 寺下, 泉田, 宮南: 材料, **37**, 1344 (1988).
- 18) 寺下, 宮南, 坂本, 堀越: 化学工学論文集, **15**, 747 (1989).
- 19) 柳, 寺下, 三井, 宮南: 粉体工学会誌, **26**, 684 (1989).
- 20) 稻林, 井上: 食品と科学, 臨時増刊号 No.2, 111 (1986).
- 21) Terashita, K., S. Watano, K. Miyanami : *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 3120 (1990).
- 22) Watano, S., K. Terashita, K. Miyanami : *ibid.*, **39**, 1013 (1991).
- 23) *idem.* : *ibid.*, **40**, 268 (1992).
- 24) *idem.* : *Advanced Powder Technology*, **3**, 255 (1992).
- 25) Watano, S., T. Harada, K. Terashita, K. Miyanami : *Chem. Pharm. Bull.*, **41**, 580 (1993).
- 26) Watano, S., A. Yamamoto, K. Miyanami : *ibid.*, **42**, 133 (1994).
- 27) Watano, S., K. Yoshikawa, K. Miyanami : *ibid.*, **42**, 663 (1994).
- 28) Watano, S., T. Fukushima, K. Miyanami, T. Murakami : *ibid.*, **42**, 1302 (1994).

特許一言メモ No. 149

特許の異議申し立てが特許付与後に変更

今回の改正特許法で、1996年1月1日より特許の異議申し立て制度が変わることになった。今までは出願公告から3カ月間が異議申し立て期間となっており、この期間内に権利化されると不都合になると思われる特許出願に対して新規性・進歩性等の特許要件の不備を理由に異議申し立てを行うことにより、特許成立を阻止または遅らせることができた。しかし、外国からは、特許の成立を故意に妨害するものであり、不公平な制度であるとの強い反発があった。

ところで、今までのように出願公告後に異議申し立てが行われると、特許成立が1～2年遅れることになる。また、異議申し立て件数は公告件数の15%程度であり、異議申し立てを受けない残りの85%の公告分についても少なくとも3カ月間は保留状態に置かれるため、特許の登録が遅れることになっていた。

なお、今回の特許付与後の異議申し立ての期間は、特許公報の発行日から6カ月間となった。

(特許室)

静電気を利用した新しい粉体流量計測法

A New Method for Measurement of Powder Flow Rate Based on Static-electrification

松坂 修二* 増田 弘昭*
Shuji Matsusaka Hiroaki Masuda

1. 緒言

粉体プロセスの自動化には、粉体投入量や回収量の管理だけでは不十分であり、粉体質量流量のオンライン計測が必要である。特に、エアロゾル操作（固気二相流）では粉体流量の変動が機器性能に大きく影響するため注意しなければならない。計測法としては、差圧法、静電気法、相関法などがあるが¹⁾、その中で、粒子が管壁と衝突するときの帯電現象を利用する静電気法は、応答性がよく、エアロゾル流を阻害しないという長所がある。しかし、粒子の帯電量（初期電荷）の影響が現われたり、粉体と検出体との静電気特性が近い場合には計測できなくなるという短所が指摘されていた²⁾。ここでは、微粉体を用いて帯電特性の基礎検討を行うとともに、静電気を利用した新しい粉体流量計測法を検討する。

2. 粒子帯電理論

管内固気二相流では、粒子は絶えず管壁と衝突を繰り返しながら移動しており、このとき帯電現象が生じる。粒子が金属（導電性）管壁と衝突する場合について考える。粒子と壁の間に電荷が移動するとき、両者の帯電符号は異なるが電荷移動量は等しい。電荷移動は接触物質間の有効電位差 V に支配され、この電位差 V は仕事関数に基づく

接触電位差 V_c 、電気影像効果 V_e 、空間電荷効果 V_b により次のように表すことができる。

$$V = V_c - V_e - V_b \quad (1)$$

直径 D_p の球形粒子を仮定すると、電気影像効果 V_e は次式で与えられる^{2,3)}。

$$V_e = \frac{2}{\pi} \frac{q z_0}{\epsilon_0 D_p^2} \quad (2)$$

ここで、 q は粒子の電荷、 z_0 は接触表面間距離、 ϵ_0 は空気の誘電率である。また、管内の粒子が均一に分散しているとき空間電荷効果 V_b は次式で与えられる^{2,3)}。

$$V_b = \frac{q D_1 z_0 m \rho \bar{u}}{4 m_p \epsilon_0 \bar{v}} \quad (3)$$

ここで、 D_1 は管内径、 m は粒子と空気の質量混合比、 ρ は空気密度、 $\bar{u}$ は空気の平均流速、 m_p は粒子質量、 $\bar{v}$ は粒子の平均流速である。

1 個粒子に着目すると、管内壁面と衝突しながら移動するときの電荷移動は次のように表される²⁾。

$$\frac{dq}{dn(x)} = \epsilon_0 \frac{SV}{z_0} (1 - e^{-\Delta t/\tau}) \quad (4)$$

ここで、 $n(x)$ は粒子の衝突回数、 s は粒子と壁の有効接触面積、 Δt は 1 回の接触時間、 τ は帯電の時間定数である。

次に、多数の粒子が管内を通過するときの帯電現象について考える。金属管をある区間 Δx だけ電気的に絶縁し、その金属管をアースすると複数の粒子が壁面と衝突するときの電荷移動を電流として検出することができる。このときの発生電流は、Eqs.(1)~(3)を Eq.(4)に代入し、管内通過粒子の

* 京都大学工学部化学工学教室
(〒606-01 京都市左京区吉田本町)
Tel (075) 753-5575

質量流量 W_p を乗ずることにより次のように導くことができる。

$$I = W_p \left\{ \left(\frac{q}{m_p} \right)_0 - \left(\frac{q}{m_p} \right)_\infty \right\} \{ e^{-n(x)/n_0} \} \{ 1 - e^{-n(\Delta x)/n_0} \}$$

$$\cong W_p \left\{ \left(\frac{q}{m_p} \right)_0 - \left(\frac{q}{m_p} \right)_\infty \right\} \frac{n(\Delta x)}{n_0} \quad (5)$$

ただし、

$$\left(\frac{q}{m_p} \right)_\infty = \frac{3 \varepsilon_0 V_c}{\rho_p D_p z_0 \left(1 + \frac{3}{4} m \frac{\rho D \bar{u}}{\rho_p D_p \bar{v}} \right)} \quad (6)$$

$$n_0 = \frac{\pi D_p^2}{2S \left(1 + \frac{3}{4} m \frac{\rho D \bar{u}}{\rho_p D_p \bar{v}} \right) (1 - e^{-\Delta t/\tau})}$$

$$\cong \frac{\pi D_p^2}{2S \left(1 + \frac{3}{4} m \frac{\rho D \bar{u}}{\rho_p D_p \bar{v}} \right) \frac{\Delta t}{\tau}} \quad (7)$$

ここで、 $(q/m_p)_0$ は $x=0$ での単位質量あたりの電荷、 $(q/m_p)_\infty$ は $x=\infty$ での単位質量あたりの電荷、 n_0 は粒子の緩和衝突回数、 ρ_p は粒子密度である。

気流中の粒子の混合比が小さいとき空間電荷効果は無視でき、Eqs.(5)~(7)は次のようになる。

$$\frac{I}{W_p} = a \left(\frac{q}{m_p} \right)_0 + b \quad (8)$$

ただし、

$$a = \frac{2 n(\Delta x) S \Delta t}{\pi D_p^2 \tau} \quad (9)$$

$$b = -\frac{6 \varepsilon_0 V_c n(\Delta x) S \Delta t}{\pi D_p^3 \rho_p z_0 \tau} \quad (10)$$

管内流速が一定であるとき a 、 b は定数となり、

初期電荷が変化しなければ発生電流は質量流量に比例する。

3. 装置および方法

Fig. 1 に装置の概略構成を示す。微粉体を微量定量供給するためにテーブルフィーダ（三協パイオテック製 MFOV-1）を一部改良して用いた。回転テーブル上に形成された薄い粉体層を 1 mm 以下の細管の先端でかきとりながら、そのまま細管内に微粉体を吸引し、エジェクタ（日本ビスコ製 VRL50-080108）で気中に分散させて固気二相流とした。粉体供給量はテーブルの回転数により容易に変更することができる。検出管の仕様は Table 1 に示すとおりである。検出管から発生する微小電流は検流計（アドバンテス製 TR8651）で測定し、0.1秒毎にデータをパソコンに取り込んだ。検出管の前後における粒子の電荷はファラデーケージ法で測定した。粉体の平均通過流量は、

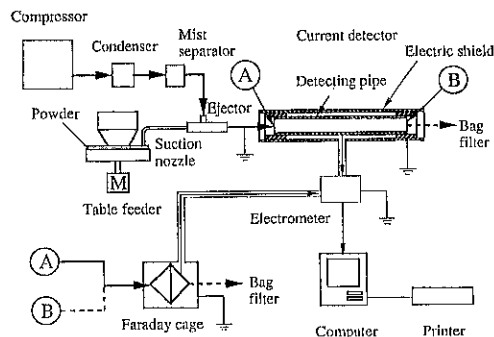


Fig. 1 Experimental apparatus.

Table 1 Specifications of current detecting pipe.

Material	Length(m)	Inner diameter(mm)
Stainless steel(JIS SU304)	0.80	6
Stainless steel coated with TiN	0.07	6
Stainless steel coated with Pt	0.07	6

Table 2 Test powders and experimental conditions.

Test powder	$D_{p50}(\mu m)$	$\rho_p(kg \cdot m^{-3})$	$v(m \cdot s^{-1})$	$m(-)$
Fly-ash no. 10 (JIS Z8901-10)	3.4	2300	30	0.0003~0.0036
Alumina(CB-A05) (Showa Denko Co., Ltd.)	3.1	4000	30	0.0008~0.0034

一定時間にファラデーケージ内に捕集された粉体量から求めた。実験に使用した粉体および実験条件を Table 2 に示す。

4. 測定結果

4.1 管内固気二相流における粒子帯電

Fig. 2 に本実験で使用したエアロゾルの粒度分布を示す。検出管（長さ0.8m）の前後でサンプリングし、カスケードインパクトで測定した。また、一次粒子の分布と比較するために水溶液中で十分に分散させて沈降法（Sedigraph 5000）で測定した。これらの測定結果は、ほぼ同じ粒度分布を示しており、エアロゾル粒子はエジェクタによって十分に分散されていることが分かった。したがって、検出管内では一次粒子が壁面に衝突していたものと考えられる。

Fig. 3 (a)は、検出管から発生した微小電流の経時変化である。粉体の平均通過流量は $W_p = 7.0 \times 10^{-7} \text{ kg/s}$ 、発生電流の平均値は $I = 2.3 \text{ nA}$ で、 $I/W_p = 3.3 \times 10^{-3} \text{ C/kg}$ となる。一方、Fig. 3 (b)は検

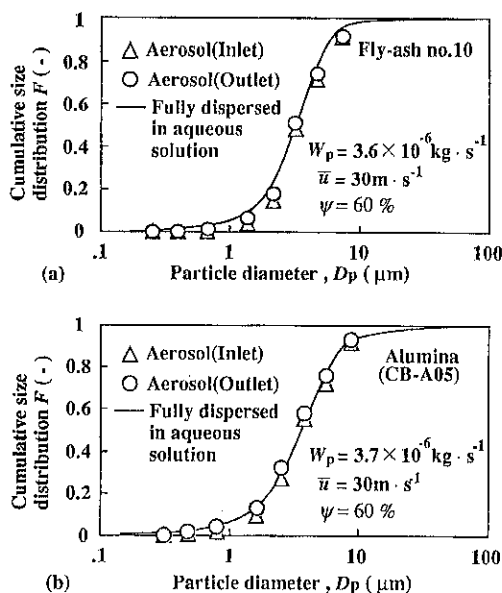


Fig. 2 Particle size distribution (aerosol, measured with cascade impactor; particles in aqueous solution, measured with Sedi Graph- 5000).

出管の前後でファラデーケージを用いて測定した結果であり、いずれも電荷は時間に比例して増加することがわかる。電荷の増加量を捕集粉体量で割って求めた単位質量あたりの電荷は、検出管入口で $(q/m_p)_0 = 3.9 \times 10^{-3} \text{ C/kg}$ 、出口で $(q/m_p)_1 = 0.6 \times 10^{-3} \text{ C/kg}$ であり、その差は $(q/m_p)_0 - (q/m_p)_1 = 3.3 \times 10^{-3} \text{ C/kg}$ となる。この値は、Fig. 3 (a)で求めた $I/W_p = 3.3 \times 10^{-3} \text{ C/kg}$ と一致する。Fig. 4 では、 I/W_p と $(q/m_p)_0 - (q/m_p)_1$ の関係をまとめており、10%の相対誤差内で電荷収支が成立することが分かった。

4.2 発生電流に及ぼす初期電荷の影響

検出管からの発生電流と粉体質量流量の実測値との関係を Fig. 5 に示す。実験結果はかなりバラ

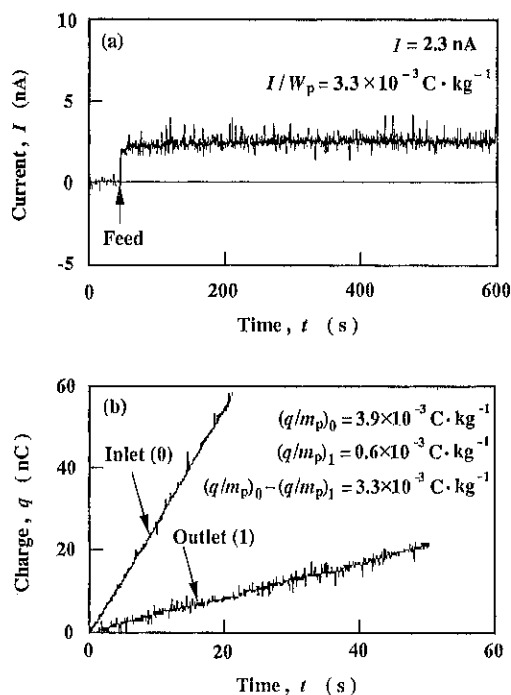


Fig. 3 (a) Currents generated from detecting pipe.
(b) Cumulative charge measured by Faraday cage.

(Powder, fly-ash no. 10; detecting pipe, stainless steel; $D_i = 0.006 \text{ m}$, $L = 0.8 \text{ m}$; $W_p = 7.0 \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$, $u = 30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\psi = 45\%$.)

ツクが、質量流量とともに発生電流が増加する傾向が見られる。Eq.(8)のところで述べたように、バラツキの原因として初期電荷 ($1.0 \times 10^{-3} < (q/m_p)_0 < 4.9 \times 10^{-3} \text{C/kg}$) の影響が考えられる。初期電荷と発生電流の関係を調べるために、 I/W_p と $(q/m_p)_0$ の関係を Fig. 6 に示す。同図から、次の実験式が得られる。

$$\frac{I}{W_p} = 0.851 \left(\frac{q}{m_p} \right)_0 + 3.3 \times 10^{-6} \quad (11)$$

Eq.(11)を用いて初期電荷を統一したとき（ここでは、 $3.0 \times 10^{-3} \text{C/kg}$ ）の換算電流 I_r を Fig. 7 に示

す。換算電流 I_r は質量流量 W_p と比例関係にあり、Fig. 5 に比べてバラツキは小さい。したがって、初期電荷の影響を取り除くことができれば、質量流量計測に応用できる。

4.3 新しい静電気法による質量流量計測

これまで初期電荷はファラデーケージ法で測定してきたが、この方法は固気二相流のオンライン計測には不向きである。ここでは、初期電荷を直接測定しなくても精度よく質量流量を計測するための方法を検討する。新しい検出システムを Fig.

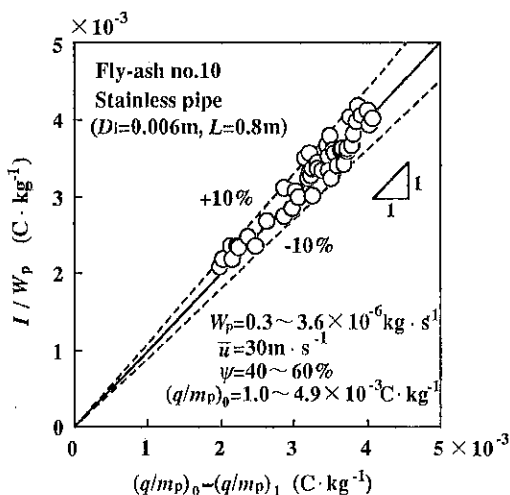


Fig. 4 Charge transferred from particles to the current detecting pipe.

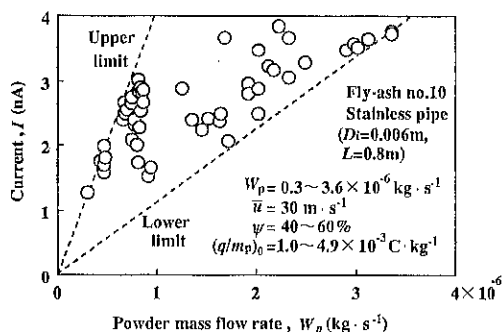


Fig. 5 Relation between current I and powder flow rate W_p (initial change of particles are scattered).

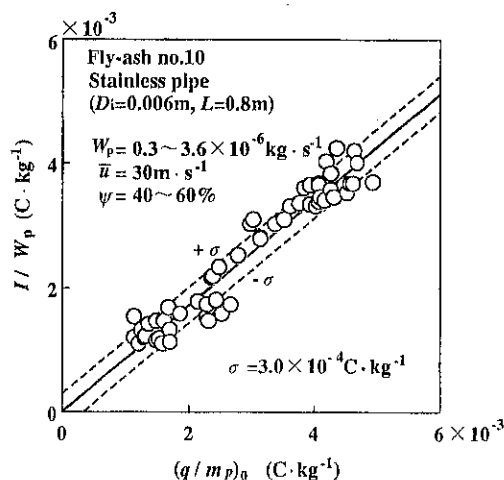


Fig. 6 Effect of initial change of particles q_0/m_p on the current generated by unit mass flow rate of powder I/W_p .

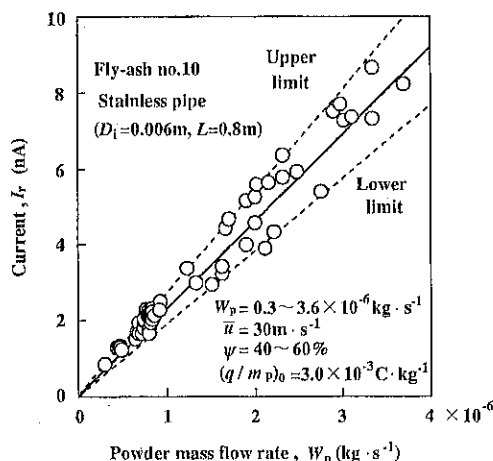


Fig. 7 Relation between current I_r and powder flow rate W_p .

8に示す。検出部は電氣的に独立した二つの検出管から構成され、それぞれの検出管から発生する電流値は、パソコンに自動サンプリングされる(周期は0.1秒)。なお、一台の検流計で発生電流を測定するためにパソコンでスキャナーを制御し、各検出管から発生する電流値を交互(1秒毎)に取り込めるようにした。

本システムによる計測原理⁹⁾を以下に述べる。第1検出管および第2検出管から発生する単位質量流量あたりの発生電流は、Eq.(8)と同様に、それぞれ次のように表せる。

$$\frac{I_0}{W_p} = a_0 \left(\frac{q}{m_p} \right)_0 + b_0 \quad (12)$$

$$\frac{I_1}{W_p} = a_1 \left(\frac{q}{m_p} \right)_1 + b_1 \quad (13)$$

ただし、 $(q/m_p)_0$ と $(q/m_p)_1$ は、第1検出管および第2検出管の入口部での単位質量あたりの初期電荷である。第1検出管出口での電荷は第2検出管入口での電荷に等しいので、第1検出管における電荷収支は次のようになる。

$$\left(\frac{q}{m_p} \right)_0 - \left(\frac{q}{m_p} \right)_1 = \frac{I_0}{W_p} \quad (14)$$

Eqs.(12)~(14)により質量流量は次のように表せる。

$$W_p = cI_0 + dI_1 \quad (15)$$

ただし、

$$c = \frac{(a_0 - 1) a_1}{a_0 b_1 - a_1 b_0} \quad (16)$$

$$d = \frac{a_0}{a_0 b_1 - a_1 b_0} \quad (17)$$

定数 c と d は、粉体と二つの検出管との帯電特性

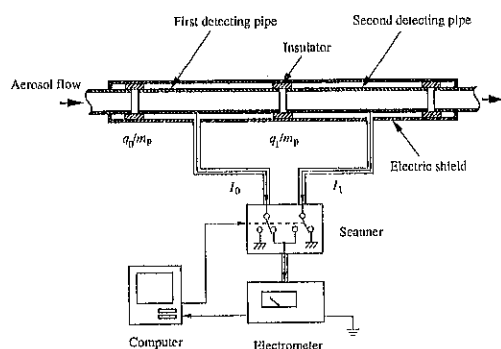


Fig. 8 Details of a new electric current detection system.

に依存するが、これらの値は実験によって求められる。したがって、Eq.(15)に示したように粉体質量流量 W_p は二つの発生電流 I_0, I_1 を測定するだけで求められることになる。ただし、Eqs.(16)と(17)を満足するためには次の関係が成立していなければならない。

$$\frac{b_0}{a_0} \neq \frac{b_1}{a_1} \quad (18)$$

b/a は Eqs.(9)と(10)から次のように表せる。

$$\frac{b}{a} = -\frac{3 \epsilon_0 V_c}{\rho_p z_0 D_p} \quad (19)$$

Eqs.(18)と(19)は、二つの検出管の内壁が同一の材質であってはならないことを意味する。また、計測誤差を小さくするためにも b_0/a_0 は b_1/a_1 と大きく異なることが望ましい⁵⁾。

Eqs.(12)~(14)を用いると、単位質量あたりの初期電荷 $(q/m_p)_0$ も導くことができる。

$$\left(\frac{q}{m_p} \right)_0 = \frac{(b_1 - a_1 b_0) I_0 - b_0 I_1}{a_1 (a_0 - 1) I_0 + a_0 I_1} \quad (20)$$

すなわち、一つの検出システムで同時に $(q/m_p)_0$ も計測できる。

本実験では、検出管としてステンレス管 ($D_1 = 6 \text{ mm}$, $L = 70 \text{ mm}$) を用いた。ただし、一方の検出管の内壁を窒化チタン (TiN: 仕事関数 $\phi = 2.92 \text{ eV}^{(9)}$) で、他方の検出管を白金 (Pt: 仕事関数 $\phi = 5.64 \text{ eV}^{(6)}$) でコーティングした。Fig. 9 はフライアッシュを流したときの発生電流の経時変化である。TiN コーティング管と Pt コーティング管から発生する電流は、供給を開始したのち数分ではほぼ一定になる。なお、Fig. 9 (a), (b) で周期的な変動が見られるが、これは粉体供給量の変動によるものであり (Fig. 9 (a) ではテーブルフィーダの回転速度 3.4 r.p.m および Fig. 9 (b) ではテーブルフィーダの回転速度 1.7 r.p.m) 計測上の問題ではない。Fig. 10 は TiN 検出管と Pt 検出管から発生する電流をスキャナーを用いて交互に取り込んだときの結果である。ひとつの検出管から発生する電流を検出しているときは、Fig. 8 に示したように他方の検出管はアースされている。Pt コーティング管から発生する電流の極性は TiN コーティング管と逆であるが、これはコーティング材質の静電的特性の違いによるものである。

Fig. 11 に、TiN コーティング管と Pt コーティ

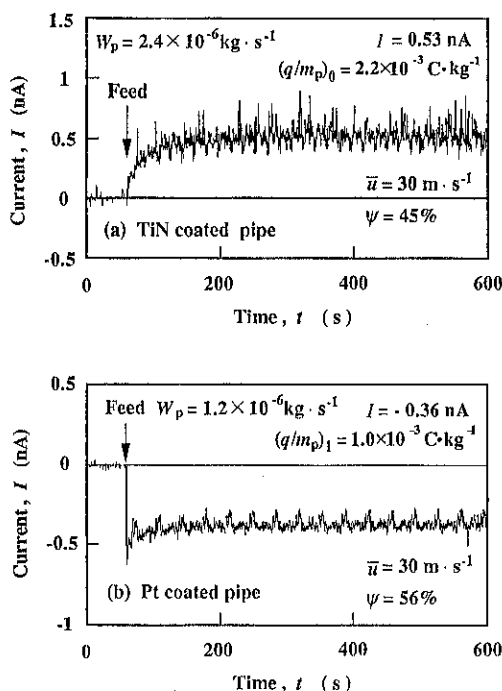


Fig. 9 Currents as a function of time elapsed (fly-ash no. 10).

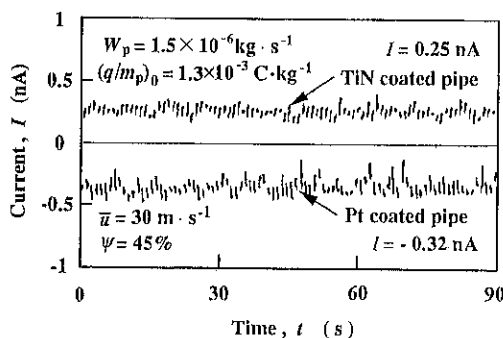


Fig. 10 Currents detected through a scanner (fly-ash no. 10).

ング管の I/W_p と q/m_p の関係を示す。いずれも I/W_p は q/m_p の一次関数として次のように表される。

$$\frac{I}{W_p} = 0.0882 \left(\frac{q}{m_p} \right)_0 + 5.2 \times 10^{-5} \quad \text{TiN (21)}$$

$$\frac{I}{W_p} = 0.219 \left(\frac{q}{m_p} \right)_1 - 4.48 \times 10^{-4} \quad \text{Pt (22)}$$

第1検出管としてTiNコーティング管を、第2検

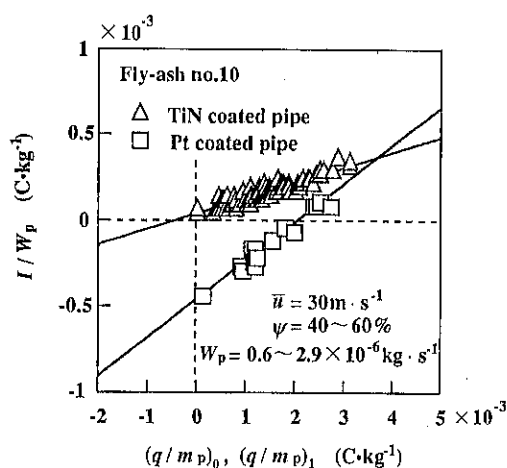


Fig. 11 Relation between I/W_p and q/m_p for different detecting pipes.

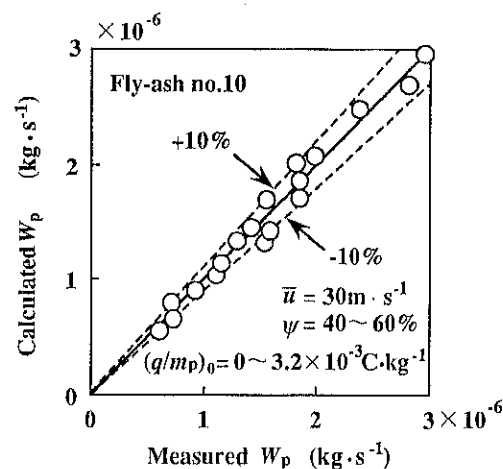


Fig. 12 Comparison between calculated powder flow rate and measured value (fly-ash).

出管としてPtコーティング管を用いるときには、Eqs.(15)~(17)およびEqs.(21), (22)から、粉体質量流量 W_p は次のように表せる。

$$W_p = 3.91 \times 10^3 I_0 - 1.73 \times 10^3 I_1 \quad (23)$$

Fig.12に、Eq.(23)で求めたフライアッシュの質量流量の値と実測値との関係を示す。本システムによる計測値と実測値との相対誤差は10%以内であった。Fig.13は、アルミナを用いたときの結果である。フライアッシュの初期電荷は正であるのに対しアルミナは負であるが、相対誤差は極性にかかわらず10%以内であることが分かった。すなわち、

本システムでは静電気的特性の大きく異なる二つの検出管を用いているため、粉体の静電気的特性の影響を直接受けないことが確認された。

また、Eq.(20)により求めた粒子の単位質量あたりの電荷をFig.14に示す。本システムによる計測値とファラデーケージを用いた実測値とはほぼ一致しており、粉体の質量流量の他に粒子の平均帯電量も同時に計測できることが分かった。

5. 結 言

ミクロンオーダーの微粉体を用いて固気二相流における粉体質量流量のオンライン計測法について検討した結果、以下の結論が得られた。

- (1)単位質量あたりの電荷移動量と粉体質量流量あたりの発生電流が等しいことを実験によって確認した。これは、本システムにおいて電荷収支が成り立つことを意味する。
 - (2)粉体質量流量あたりの発生電流は、単位質量あたりの初期電荷の一次関数として表される。
 - (3)異なる材質の二つの検出管から発生する電流を測定することによって、粉体の静電気的特性の影響を受けることなく、粉体質量流量と粒子の平均帯電量を同時にオンラインで計測できる。
- なお、計測誤差は10%以内であった。

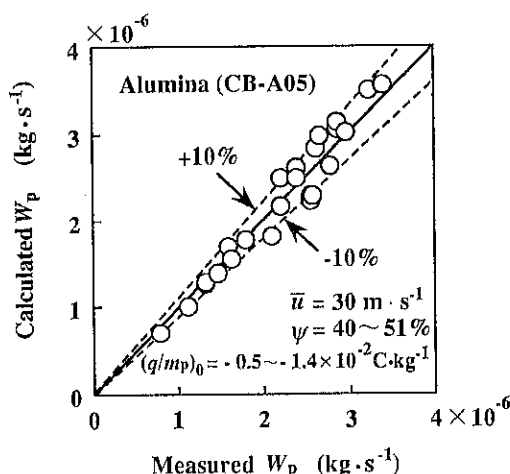


Fig.13 Comparison between calculated powder flow rate and measured value (alumina).

NOMENCLATURE

a	: constant defined by Eq. (9)	(—)
b	: constant defined by Eq. (10)	(C · kg ⁻¹)
c	: constant defined by Eq. (16)	(kg · C ⁻¹)
D_i	: inner diameter of a pipe	(m)
D_p	: particle diameter	(m)
d	: constant defined by Eq. (17)	(kg · C ⁻¹)
I	: electric current	(A)
I_r	: electric current for constant $(q/m_p)_0$	(A)
L	: length of a current detecting pipe	(m)
m	: powder to air mass flow ratio	(—)
m_p	: particle mass	(kg)
$n(x)$	: number of collisions of a particle	(—)
$n(\Delta x)$	: number of collisions of a particle between x and $x+\Delta x$	(—)
n_0	: relaxation number of collisions defined by Eq. (7)	(—)
q	: particle charge	(C)
$(q/m_p)_0, (q/m_p)_1$	: initial charge per unit mass of particles	(C · kg ⁻¹)

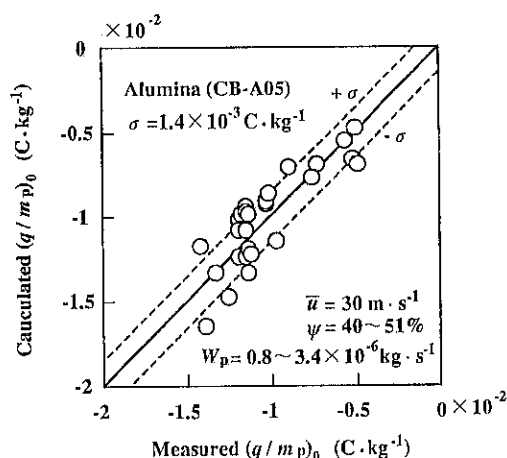


Fig.14 Comparison between calculated initial charge per unit mass of particles and measured value.

$(q/m_p)_\infty$: maximum possible charge per unit mass at $x=\infty$ defined by Eq. (6)

(C · kg⁻¹)

S : contact area between a particle and a wall (m²)

Δt : duration of contact (s)

$\bar{u}$: average air velocity (m · s⁻¹)

V : potential difference (V)

V_b : potential difference affected by space charge (V)

V_c : contact potential difference (V)

V_e : potential difference affected by image charge (V)

$\bar{v}$: average particle velocity (m · s⁻¹)

x : effective flow length from inlet (m)

Δx : length of a pipe (m)

W_p : powder flow rate (kg · s⁻¹)

z_0 : gap between contact bodies (m)

ϵ_0 : dielectric constant of air (F · m⁻¹)

ρ : air density (kg · m⁻³)

ρ_p : particle density (kg · m⁻³)

τ : time constant of electrification (s)

ϕ : work function (eV)

ψ : relative humidity (—)

Subscripts

0 : first detecting pipe

1 : second detecting pipe

REFERENCES

- 1) H. Masuda and T. Wakamatsu, Concentration and flow rate measurement. In : *Powder Technology Handbook*, K. Iinoya, K. Gotoh and K. Higashitani (eds.). New York : Marcel Dekker, 1991, pp.743-756.
- 2) H. Masuda, T. Komatsu and K. Iinoya, The static electrification of particles in gas-solids pipe flow. *AIChE J.*, **22**, 558-564, 1976.
- 3) B. N. Cole, M. R. Baum and F. R. Mobbs, An investigation of electrostatic charging effects in high-speed gas-solids pipe flows. *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, **184**, Pt3C 77, 1969-1970.
- 4) H. Masuda, S. Matsusaka and S. Nagatani, Measurements of powder flow rate in gas-solids pipe flow based on the static electrification of particles. *Advanced Powder Technol.*, **5**, 241-254, 1994.
- 5) H. Masuda, S. Matsusaka and H. Fujimoto, On-line simultaneous measurement of powder flow rate and electric charge of particles in gas-solids pipe flow -effect of air velocity on accuracy of measurement-. *Kagaku Kogaku Ronbunshu.*, **21**, 573-580, 1995.
- 6) Nippon Kagakkai (ed.), *Kagaku Benran*. 3rd, Maruzen, 1984, II 493-494.

粉体プロセス計測へのトモグラフィの応用

水野 光国*

Mitsukuni Mizuno

1. はじめに

トモグラフィの手法は、コンピュータ断層撮影法 (Computed Tomography Method, CT法と略称) と呼ばれ、医学の分野におけるX線CT法、超音波CT法等による断層撮影診断は良く知られている。トモグラフィ (CT法) とは、測定対象物や場に放射線、電磁気、光などの情報抽出物理量をあて、変化した物理量を複数検出し再構成して断層像を得る方法と言える。トモグラフィは医療の分野での応用のめざましい進展に対して、工業計測の分野での応用は遅れている。最近ヨーロッパでは、大学、研究所などで工業用簡易システムを試作し、工業計測分野にかなり適用されている。

プロセストモグラフィの国際会議が、1993年に独、カールスルーエにて開催され¹⁾、この事情が明らかにされた。この会議で報告されたトモグラフィの開発及び応用の現状と、とくに粉体プロセス計測への応用例を紹介する。次に、X線CT法による超微粒子充填層の内部充填特性の評価に関する著者らの研究の一端を示す。

2. トモグラフィとは

トモグラフィ (CT法) は、測定対象物や場に情報抽出物理量をあて、変化した物理量を複数検

出し、これらにあるアルゴリズムで再構成して断層像を得る手法であり、検出部、演算部および画像化部から構成される。情報抽出物理量としては、放射線、電磁気、電気容量、超音波、紫外線、マイクロ波などを利用し、放射、透過、吸収、共鳴、共振、屈折、回折、反射等の物理量変化を複数検出している。一群の物理量は、再構成され画像化される。そのための演算部では、前処理として信号を増幅し、積分器で積分の後、AD変換し数値化した情報を1, 2次元フーリエ変換法、コンボリューション法、フィルター逆投影法及びフィルタリング法等を用い再構成の演算処理をし、色調に変えて画像化している。

3. トモグラフィの開発と応用の 現状及び粉体プロセスへの応用

上述したように、プロセストモグラフィの国際会議がM.S.Beck氏を議長として1993年にドイツ、カールスルーエで開催された¹⁾。その会議でトモグラフィに関する研究の研究機関、研究者数、プロジェクト名と目的の一覧表が示された²⁾。それによると10ヶ国、37の研究機関がトモグラフィの研究を行っている。研究活動は、とくに英国が群を抜いており、17の研究機関、つぎにドイツの6研究機関がトモグラフィの原理、再構成法、アルゴリズム、応用等の研究を活発に行っている。研究活動の全容を付録に記載する。また、同会議でXieはトモグラフィの再構成法を原理別にまとめるとともにプロセストモグラフィの応用例を記載している³⁾。ここでXieのこのレビュー³⁾を参

* 愛知工業大学工学部機械工学科

(〒470-03 愛知県豊田市八草町八千草1247)

Tel (0565) 48-8121

TableA 1 プロセストモグラフィ研究に関する活動概要

国	研究機関	研究者数	プロジェクトと目的
Netherlands	Delft University	2	Measurement of particle dispersion coefficients by electrical Comography. Measurement of bubbles & in fluidized circulation beds by capacitive tomography.
Portugal	Aveiro	2	Parallel algorithms. Dedicated processors for image reconstruction. Reconstruction for electromagnetic tomography.
Sweden	Lund University Hospital	1	Impedance tomography for clinical hyperthermia, venus thrombosis & cardiac function
	Microtherm AB	1・5	Low-cost thermal mapping system. Parallel real-time system.
Norway	Parallab, University of Bergen	0・1	Application of parallel processing to image reconstruction
	Christian Michaelson Research AS	2	Oil/gas/water separation imaging
	University of Bergen	8	Capacitance & gamma tomography. Three component flow measurement. Improved reconstruction techniques. Core imaging for oil reservoirs. Process safety. Detector Development.
France	Medicine de Grenoble	1・5	Medical tomography. Correction for Compton corruption. Reconstruction with limited data.
	Ecole Supérieure d'electricite	5	Inverse scattering and microwave tomography. Application : Non-destructive testing and dielectric metrology of materials.
	LETI (CEA-Technologies Avancees)	14	3D reconstruction from few radiographs. 3D cone beam tomography. 2-D solid-state X-ray detectors. High energy 2D X-ray tomography.
Germany	Hannover University	1・5	Parallel reconstruction for on-line measurements. Capacitance tomography. Optical holography.
Germany	Institut für Lebensmitteltechnik	2	Visualisation of multi-phase systems such as extrusion and mixing processes. Food processing.
	TU München	2	Optical & electrical impedance tomographic imaging. Industrial application of techniques. Multiphase flows.
	Westf. University Institute	2	Image reconstruction with limited data. Ultrasound tomography. Attenuation correction in emission tomography. Process control
	Karlsruhe University	3	Reconstruction algorithms and applications of vector tomography.
	Technical University, Hamburg	3・5	Emission tomography. Multispectral flame monitoring Implementation on transputers.

TableA 1 プロセストモグラフィ研究に関する活動概要(つづき)

国	研究機関	研究者数	プロジェクトと目的
UK	Huddersfield University	0・5	Component mass flow rate of oil/water/gas flows
	Schlumberger	0・5	Oilfield multiphase flow measurement.
	AEA Industrial Technology, Harwell	1	Tomographic imaging of liquid-liquid & liquid-solid processing equipment.
	Manchester Metropolitan University	1	Interface level measurement. Application of cross-correlation techniques.
	City University	1・5	3-D modelling of the brain for the forward problem in magnetic field tomography. CAD of flow imaging systems.
	Bolton Institute	2	Optical tomography for combustion & other industrial systems.
	University of Manchester	2	Improved reconstruction algorithms for electrical tomography. Image analysis/motion analysis for process characterisation.
	Lancaster University	2・5	EIT of subsurface systems. Exploitation of parallel computers for image reconstruction.
	York University	3・5	Cost reduction in signal processing for tomographic imaging. Industrial applications of parallel processing.
UK	Sheffield Hallam University	6	Electrical charge tomography. Tomography for medium/light phase pneumatic conveying. Bimodal tomography applied to swers ect. Application of optical fibre sensors to 2-component tomography.
	Sheffield University	5	Magnetically induced current impedance imaging in 2-and 3-D. Medical & industrial applications.
	Leeds University	5・5	Ultrasonic process tomography. Novel processing systems.
	Oxford Brookes University	5・5	High-speed 32-channel adaptive current tomography systems. 3-D tomography.
	Birmingham University	5・5	3-D for controlling the performance of powder mixing processes. Effluent migration in geological strata and for lubricant flow. Improved detectors for PET systems.
	University of Surrey	6	New design models for chemical processes. In-situ tomographic modelling in chemical plants.
	UMIST Chemical Engineering	7	Tomography for process modelling. Applications to mixing, separation & enovironmental systems.
	UMIST Electrical Engineering	15	Electrical tomography. Combustion imaging. Process control from tomographic data. Environmental applications. Muluticomponent flow measurement.

TableA 1 プロセストモグラフィ研究に関する活動概要(つづき)

国	研究機関	研究者数	プロジェクトと目的
Non-EC	Micromath, International Warsaw, Poland	3	Optical & capacitance tomography. Applications to pneumatic conveyors & environments.
	Tianjin University, China	4	Ultrasonic tomography for gas/liquid flow measurement. Development of EIT systems. Application to chemical processes.
	du Pont, USA		Tomography for process equipment design and control. Particle transport systems.
	University of Delaware, USA	1・5	Improved tomographic imaging systems for NEE.

Table 1 原子核トモグラフィ

方法	装置図	再構成	応用
<i>Nucleonic</i> Transmission Photon (X-ray & γ -ray) Neutron		<u>Unknown</u> : attenuation $\mu(\vec{r})$. <i>Direct method</i> Fourier inversion Filtered back-projection <i>Iterative method</i> Algebraic reconstruction technique (ART)	Multiphase flow imaging Mixing study Fluidised or packed bed imaging NDT & E
<i>Nucleonic</i> Emission Positron emission tomography (PET) Single photon emission CT (SPECT)		<u>Unknown</u> : emission $e(\vec{r})$. For PET : Direct method-Fourier inversion For SPECT : Iterative methods based on statistical approach Direct methods using matrix pseudoinversion	NDT & E in nuclear industry Particulate flow imaging
<i>Nucleonic</i> Scattering Neutron scattering X-of γ -ray Compton scattering		<u>Unknown</u> : voidage $\beta(\vec{r})$. ART based Solve matrix equation based on regularised leastsquares inversion (direct problem solved at every iteration)	Gas - liquid flow void imaging NDT & E

考にして、トモグラフィの開発状況と応用について、3.1にまとめる。

3.1 トモグラフィの開発と応用の現状

3.1.1 原子核トモグラフィ (Table 1³⁾)

原子核の透過、放射および散乱を利用したトモ

グラフィが開発されている。多相流の画像化、混合現象の研究、流動層や充填層内の画像化、固体粒子の流動および気液二層流の画像化等の応用が報告されている。

3.1.2 光学的トモグラフィ

(Table 2³⁾)

光の透過、放射（赤外線）および干渉を利用したトモグラフィが開発されている。応用例としては、流動および混合の研究、燃焼の診断、温度分布の可視化等が挙げられる。

3.1.3 マイクロ波および核磁気共鳴トモグラフィ

(Table 3³⁾)

マイクロ波の回折や、核磁気共鳴を利用したトモグラフィが開発され、温度分布の遠隔検出、流体の速度分布の測定、濃厚固体懸濁相の画像化等に應用されている。

Table 2 光学的トモグラフィ

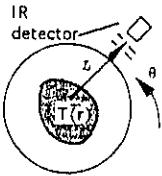
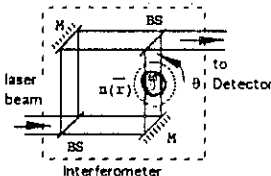
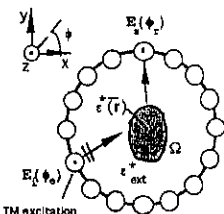
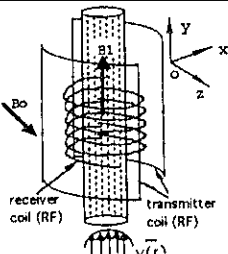
方法	装置図	再構成	応用
Optical Transmission	similar to nucleonic transmission	similar to nucleonic transmission	Flow study and combustion diagnostics
Optical Emission (infrared)		Unknown : temperature $T(\vec{r})$. Filtered back projection	Temperature imaging Plasma diagnostics
Optical Interferometric		Unknown : refractive index $n(\vec{r})$. ART Series expansion	Temperature imaging Mixing study Flowimaging

Table 3 マイクロ波及び磁気共鳴トモグラフィ

方法	装置図	再構成	応用
Microwave Diffraction		Unknown : permittivity $\epsilon^*(\vec{r})$. With Born approximation : Fourier inversion No Born approximation : Moment method and pseudoinversion Simulated annealing Modified Newton-Kantorovich method	A developing subject. The use for remote thermal sensing, robotic vision and NDT was proposed
Magnetic resonance		Unknown : velocity $v(\vec{r})$ and/or concentration. Fourier inversion	Flow velocity imaging Imaging study of concentrated solid suspensions

3.1.4 音響トモグラフィ (Table 4³⁾)

音響（超音波）の透過、反射、伝播および回折現象を利用したトモグラフィが開発されている。気泡流、気液二相流、炉の温度分布の画像化、速度分布の画像化等への応用例が報告されている。

3.1.5 電気的トモグラフィ (Table 5³⁾)

静電容量、電気抵抗、インダクタンスを利用したトモグラフィが開発され、気-液(油)、気-固二相流、流動層の画像化、湿式サイクロン内の流動の画像化、環境モニタリング等への応用が報告されている。

3.2 トモグラフィの粉体プロセス研究への応用

粉体プロセスへのトモグラフィの応用に関して、2, 3の研究例を以下に紹介する。

McKee⁴⁾らは、粉体空気輸送プロセスを静電容量トモグラフィにより画像化している。固体粒子がパイプ内を濃厚相と希薄相をなして輸送される様子を画像化しているが、検出器にはガラスパイプの周囲に取り付けた8個の真鍮の平板状電極を用いている。電圧を印加すると、充電-放電の原理により、電極のすべての可能な組み合わせの間の容量が測定できる。電極の数が n であれば、ユニークな測定値の数は $n(n-1)/2$ で与えられる。8個の電極からなるシステムでは28個の独立な測定値が得られる。これらのすべての測定値は、再構成アルゴリズム (Back-Projection法) で処理され、誘電率にあるコントラストをもつ像を描き出す。研究に用いた濃厚相粉体輸送プロセスをFig. 1に示す。粉体に平均径3.8mmポリプロピレンを用いたときのスラッグの動きとトモグラムをFig. 2に示す。図中 V_p はパイプ断面全体にわたる

Table 4 音響トモグラフィ

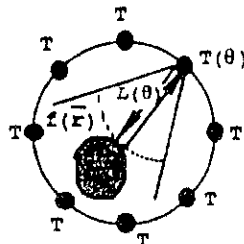
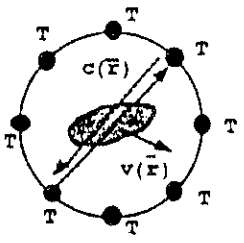
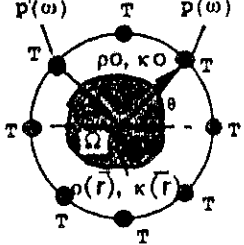
方法	装置図	再構成	応用
Acoustic Transmission	Similar to nucleonic transmission	Similar to nucleonic transmission	Bubbly flow imaging
Acoustic Reflection		Unknown : reflection interface $f(r)$. Backprojection	Gas/liquid flow study
Acoustic Time-of-flight		Unknown : sound and flow velocities $c(r)$ and $v(r)$ Backprojection Series expansion ART Transform methods (Fourier inversion or filtered backprojection)	Flow void imaging Furnace temperature imaging Flow velocity imaging : scalar vectorial NDE of solids and composites
Acoustic Diffraction		Unknown : compressibility and density $k(r)$ and $p(r)$. With Born approximation : Fourier inversion	Fluid study NDT & E

Table 5 電気的トモグラフィ

方法	装置図	再構成	応用
Electrical Capacitance		Unknown; permittivity $\epsilon(\vec{r})$. Backprojection Iterative method based on optimisation technique	Gas/oil, gas/solids two-phase flow imaging Fluidised bed imaging
Electrical Resistance		Unknown; conductivity $\sigma(\vec{r})$. Backprojection between equipotential lines and based on (sensitivity coefficient) Perturbation method Newton-Raphson method	Hydrocyclone imaging Mixing study Geophysical prospecting environmental monitoring
Electrical Inductance		Unknown; permeability $\mu(\vec{r})$ and conductivity $\sigma(\vec{r})$. Backprojection	A new technique

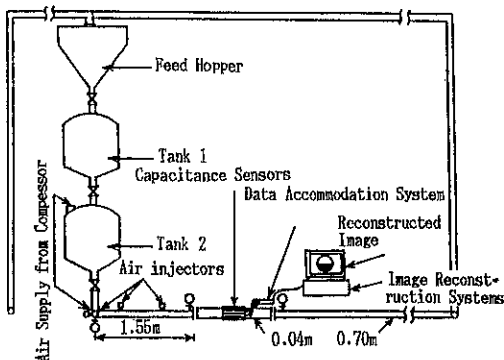


Fig. 1 濃厚相粉体輸送プロセス

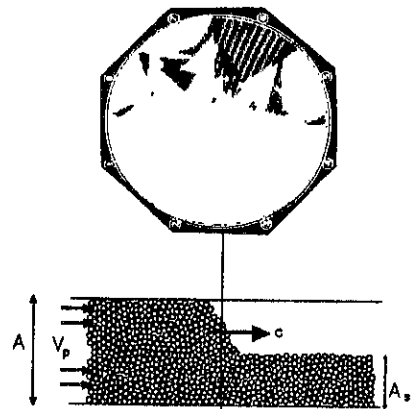


Fig. 2 スラッグの動きとトモグラフィ

A ; 断面積
 A_s ; 沈着層の面積
 V_p ; パイプ断面全体にわたる平均粒子速度
 C ; 波動の速度

平均粒子速度, C は波の速度, A_p は沈着層の面積, A は断面積である. Fig. 3 は研究に用いた希薄相粉体輸送プロセスのフローシートである. Fig. 4 は, 平均径 2.85mm のアセタール樹脂の分散に及ぼす充填因子の影響を調べたものである. Fig. 3 の中の位置 I と位置 II の像が, 図の上と下で比較されている. 充填因子 $4.8:1$ のとき位置 II では粒

子は完全に均一に懸濁している.

Abdullah ら⁵⁾は, 電氣的インピーダンストモグラフィ (EIT) を用いて湿式サイクロン分離器の内部を観察している. 固体粒子には, 平均径 $60\mu\text{m}$ の多分散の均質ガラス球, 電解質水溶液には, 食塩水を用いサイクロンの入口面に等間隔で 16 個の矩形の銀電極を設置し空気殻を検出している. 検出

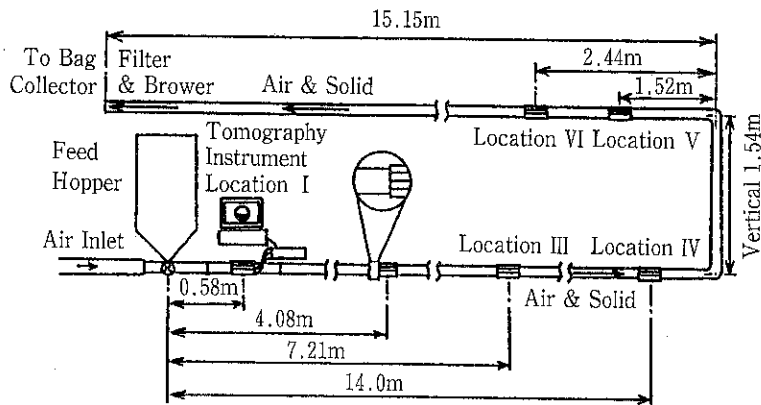


Fig. 3 希薄相粉体輸送プロセス

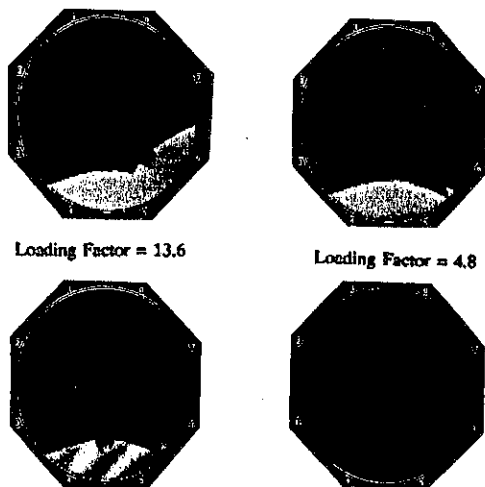


Fig. 4 固体分散に及ぼす充填因子の影響
位置 I (上部) と位置 II (下部) の像の比較

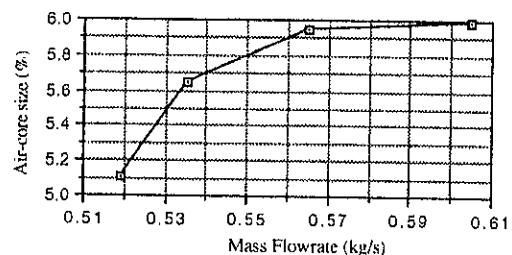


Fig. 6 質量流量の増大に対する中心空気殻の大きさの変化

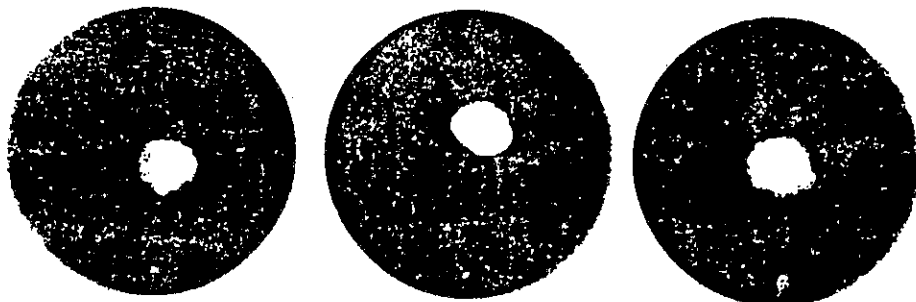


Fig. 5 流体サイクロン内の連続した中心空気殻の再構成像の挙動

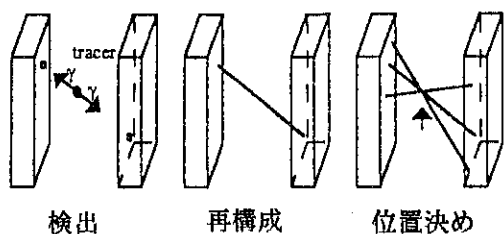


Fig. 7 トレーサー粒子の位置決定を可能にする
 γ 線の検出と再構成

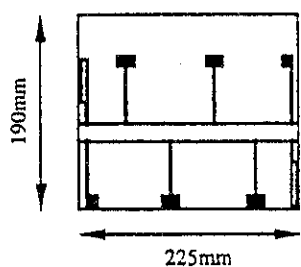


Fig. 8 鋤の刃翼横型混合器の概念図

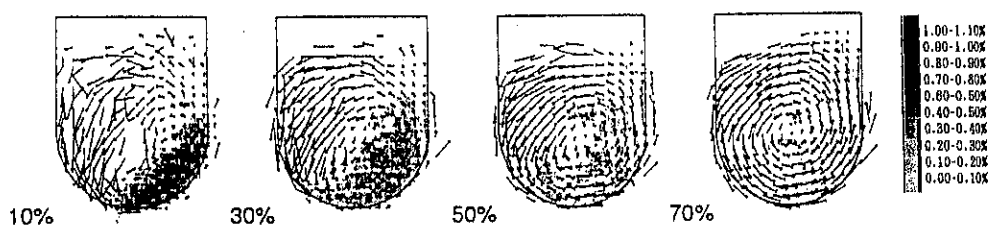


Fig. 9 一定回転数4Hzで4つの充填率の条件下で操作した混合器断面内の
トレーサーの空隙率分布と平均速度場

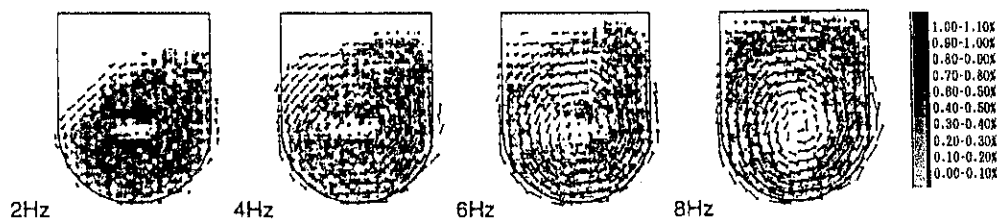


Fig. 10 70%の一定の充填率で4種類の回転数で操作した混合器断面内の
トレーサーの空隙率分布と平均速度場

データを再構成アルゴリズムで処理して、空気殻の動きを描き出している。Fig. 5 に湿式サイクロン中の空気殻の再構成像を示す。Fig. 6 は質量流量と空気殻の大きさの関係である。

Broadbent ら⁹⁾は陽電子放射粒子追跡法 (PEP-T) を用いて鋤の刃翼横型混合機内の粉体 (米) 混合を研究している。トレーサー粒子は ^{18}F でラベ

ルした径 2 mm のシリカ単一粒子であり、初期放射能は $300\mu\text{Ci}$ 、半減期は110minである。Fig. 7 にトレーサー粒子の位置を決定する γ 線の検出と再構成の概念図を示す。Fig. 8 に鋤の刃翼横型混合機の概念図を示す。トレーサー粒子の空隙率分布と速度場は、粒子 (米) の充填率と攪拌翼の回転数に影響される。Fig. 9, Fig. 10に混合機断面

内のトレーサー粒子の空隙率分布と速度場に及ぼすそれらの因子の影響を示す。Fig. 11には混合機側面から見たトレーサー粒子の平均速度場の一例を掲げる。

Simons �ら⁷⁾は陽電子放射トモグラフィ (PET) を用いて流動層内の粒子 (平均粒径1mm, 砂) の運動を測定している。同様にトレーサーは¹⁸Fでラベルした平均径 2 mm の単一シリカ粒子である。流動層内の放射性トレーサー粒子を追跡することにより z , γ , θ 方向の速度分布と位置に関する広範なデータを得ている。Fig. 12に流動層の軸を含んだ断面内のトレーサー粒子の空隙率分布と平均速度場を、いくつかのガス空塔速度の下で測定した結果を示す。

4. X線CT法による超微粒子充填層の内部充填特性の評価^{8,9)}

Fe, TiO₂超微粒子をタッピング法, 圧縮法およ

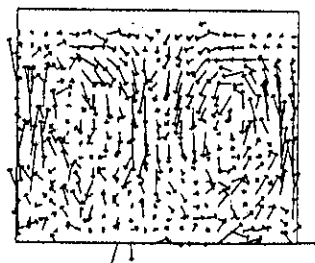


Fig. 11 混合機の側面から見たトレーサーの平均速度場(6Hz, 充填率70%)

び遠心法により, 円柱状に充填し, X線CT法によりこれらの粉体層の内部空隙率分布を三次元的に非破壊の状態で測定し, 各充填法による内部充填構造の特徴を考察した。

4.1 本研究に用いたX線CT法の測定原理の概略

単色X線の入射量 I_0 とその透過量 I の間には, Lambert-Beer の法則が成り立ち, 均質のX線吸収体の厚みを X , 線吸収係数を μ とするとき, 次の関係が成り立つ。

$$I = I_0 \exp(-\mu X) \quad (1)$$

これを $0 \sim E_0$ のエネルギーを持つ連続X線が入射した場合に拡大適用し, 全入射X線量 Ψ_0 と, 全透過X線量 Ψ との比をとれば次式を得る。

$$\frac{\Psi}{\Psi_0} = \frac{\int_0^{E_0} \psi_0(E) \exp\{-\mu(E) \cdot X\} dE}{\int_0^{E_0} \psi_0(E) dE} \quad (2)$$

いま連続X線が, X線吸収密度の不均質な厚み X の媒体中を透過する場合の, X線の透過量と入射量を考える。本研究に用いたX線CT装置のデータ処理にならって吸収体を透過方向に n 等分し, 厚みを $\Delta X (=X/n)$ とおき, i 番目の位置の吸収体のX線吸収係数を μ_i で代表すれば (Ψ/Ψ_0) は, 単色X線の場合の式(1)と同様に表わしう。式(2)は次式のごとく表される。

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\Delta X \cdot \sum \mu_i) \quad (3)$$

さて, X線CT装置の出力であるCT値(C)とは,

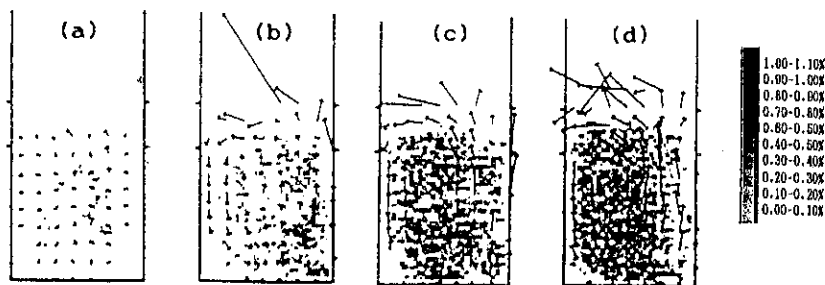


Fig. 12 流動層断面内のトレーサーの空隙率分布と平均速度場
(a) $U_s = 0.4\text{m/s}$ (b) $U_s = 0.45\text{m/s}$ (c) $U_s = 0.49\text{m/s}$ (d) $U_s = 0.52\text{m/s}$

X線が水中を透過する場合を0，空気中を透過する場合を-1000とする減衰の尺度であり次式で定義される。

$$C = K(\mu - \mu_w) / \mu_w \quad (4)$$

ここでKは Hounsfield unit と呼ばれる係数で1000と置く。また μ は線吸収係数であるが，媒体の真密度 ρ_s ，質量吸収係数 μ'_s とは次の関係にある。

$$\mu = \rho_s \mu'_s \quad (5)$$

さて空隙率 ε の充填層の線吸収係数 μ は，空隙（空気）の線吸収係数が僅か ($\mu_{air} = 2.79 \times 10^{-5}$) である事を考慮すると，

$$\mu = \varepsilon \mu_{air} + (1 - \varepsilon) \mu \approx (1 - \varepsilon) \rho_s \mu'_s \quad (6)$$

と近似され，さらに式(4)と組み合わせると，空隙率 ε は次式のようにCT値Cの1次関数となる。

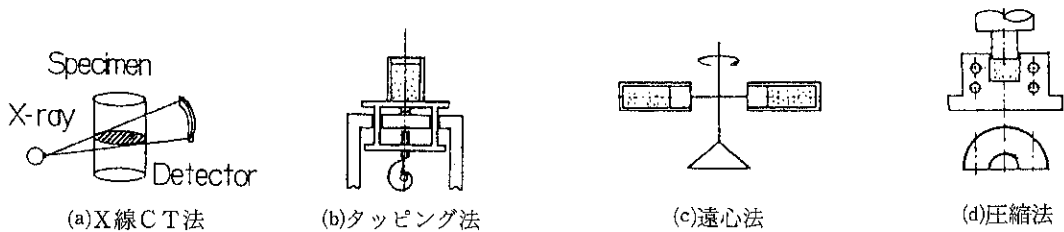


Fig.13 X線CT法の概念図及び超微粒子の3充填方法

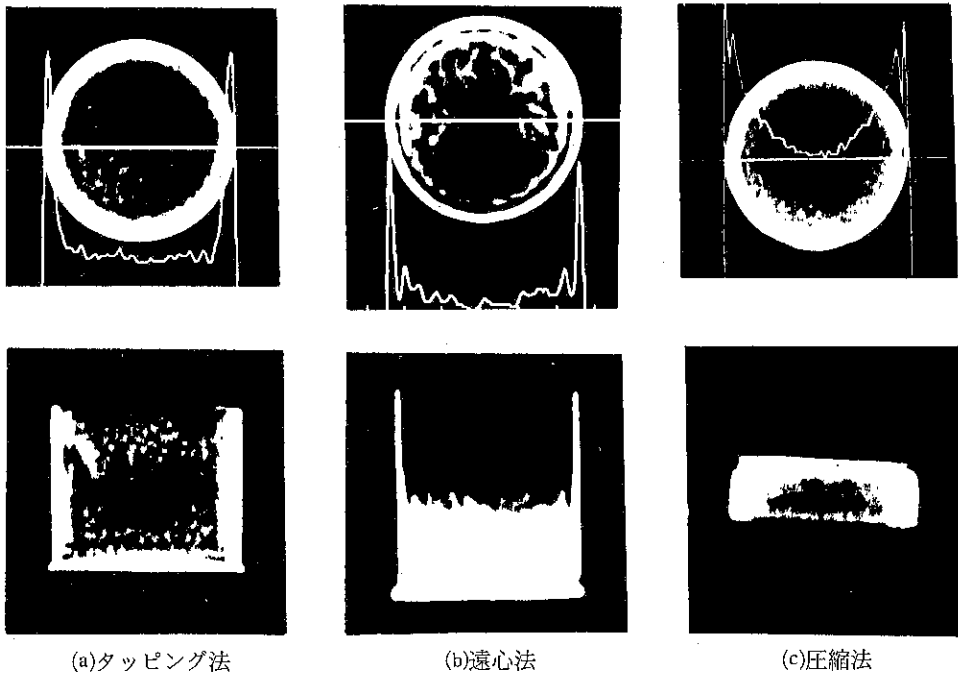


Fig.14 TiO₂超微粒子をタッピング法，遠心法および圧縮法で充填した層の半径及び高さ方向のCT映像
タップ回数=1000，遠心力=2.32*10⁴ms⁻²，加圧力=6.86MPa

$$\varepsilon = -\frac{\rho_w \mu'_w}{K \rho_s \mu'_s} C + 1 - \frac{\rho_w \mu'_w}{\rho_s \mu'_s} \quad (7)$$

4.2 実験装置及び方法

X線CT装置の概念図及び撮影方式を図13(a)に示す。装置は、東芝製産業用大線量中エネルギーX線CTスキャナーである。この装置では、CT値が空隙率と線形関係にある範囲はCT値で大略1000(a.u.)までである。Fig.13(b)にタッピング法、Fig.13(c)には遠心法、Fig.13(d)には圧縮法の装置の概念図及び充填方法を示す。超微粒子は、すべて円柱形状に充填した。充填試料には3種類の超微粒子Fe、TiO₂およびSiO₂を用いた。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 粉体層の半径及び高さ方向の断面観察

タッピング法、遠心法及び圧縮法により充填した粉体層の半径方向および高さ方向のX線CT断面写真の一例を、それぞれFig.14(a), (b), (c)に示す。充填容器の内壁付近について三充填法に共通した疎密構造が認められた。すなわちFig.14(a), (b)からは壁面近傍に充填が疎な層が壁面に沿って存在し、その内側に密な層が形成されていることが判る。これをそれぞれカップ状疎層及びカップ状緻密層と呼ぶ。圧縮法(Fig.14(c))では半径方向について周辺縁の容器壁近傍に密な層が存在し、この内側には疎な層が形成されている。圧縮法は半径方向を前二者と比較すれば、壁面付近の圧縮状態が中央部に比べ強い傾向を示す。

4.3.2 粉体層の半径方向の空隙率分布

粉体層の円形断面の中心線上にある画素のCT値を測定し、縦軸にはCT値(および空隙率 ε)、横軸に半径方向の位置を取り、高さ方向に粉体層の10等分割点のCT値を重ね合わせ、層の上部から下部にかけての半径方向の空隙率分布の推移を表現した。Fig.15(a)にタッピング法、Fig.15(b)に遠心法、Fig.15(c)に圧縮法の結果を示す。Fig.15(b)の図中の2~9の数値は、層の下部から順に上部へ10等分割点の番号である。なお層の最上部10と最下部1は、ファンビームの厚さの範囲に空気や容器が入るとその境界の誤差を含むので除外した。半径方向の空隙率分布はタッピング法、遠心法ともにおよそ一様であり、壁近傍においてもカップ状緻密層を含め、類似した空隙率分布を示す。これは本研究に用いた3種類の粒子に共通し、トレーサー法による半径方向の空隙率分布の測定結果¹⁰⁾と大略一致している。圧縮法ではFig.15(c)に示すようにトレーサー法では判らない放物線状の空隙率分布を示した。CT値は中心部より壁にかけて放物線状に上昇し、ピストンに近い(h/Hが1に近い)層上部程この傾向が著しい。加圧力を増すと、空隙率は層上部から下部にかけて一定値に近づく事が判った。

4.3.3 粉体層の高さ方向の空隙率分布

高さ方向に層を等分割し、各々(半径方向における円形横断面)でのCT値を求め、得られた約10万個の画素(分割された断面の一面積)のCT

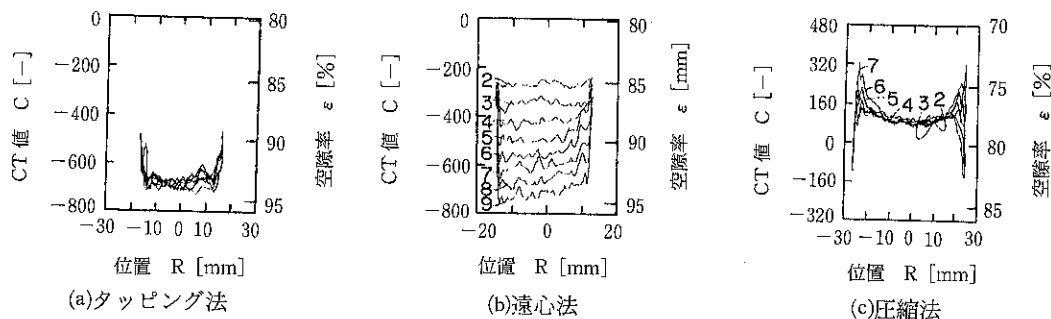


Fig.15 TiO₂超微粒子をタッピング法、遠心法および圧縮法で充填した層の各高さにおける断面のCT値及び空隙率の分布

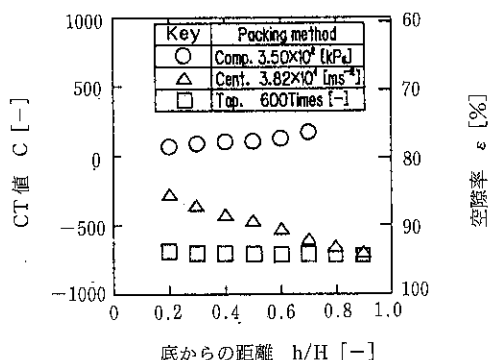


Fig. 16 三充填法で充填した層の空隙率の高さ方向分布

値の算術平均値を空隙率に置き換え空隙率分布を求めた。その結果を Fig. 16 に示す。縦軸は充填層の CT 値(C)と空隙率 (ϵ)、横軸は無次元化した層の高さ方向の位置 (h/H) を示す。タッピング法では層高さ方向でほぼ様な空隙率を示し、遠心法では層高さの上部より下部へ空隙率が直線的に減少する関係を示す。圧縮法ではピストン上部程空隙率が密になる傾向がある。

5. むすび

トモグラフィの手法は、医学の分野では巨額の開発費を注ぎ、めざましく発展したが、工業の分野では対応が遅れている。粉体の計測の分野においても、トモグラフィは、計測における困難を伴う諸現象の解明に有用な方法であると考えられる。医療用の CT 測定機器で高度に開発された検出法や画像再構成法を工業のプロセスに適用するためには、何がしかの工夫や Break through を必要としようが、それほど難しい問題では無いように思われる。ヨーロッパでのトモグラフィの応用の紹介が、粉体プロセス計測への研究開発に少しでも手がかりを与えることが出来ればと思っている。

引用文献

- 1) M. S. Beck, et al. Ed., "Process Tomogra-

phy - A strategy for industrial exploitation -1993"

- 2) F. J. Dickin, "Process Tomography - A strategy for industrial exploitation-1993" Edited by M. S. Beck, et al., pp.7-9
- 3) C. G. Xie, "Process Tomography-A strategy for industrial exploitation" Edited by M. S. Beck et al, p.115(1993)
- 4) S. L. McKee, T. Dyakowski, R. A. Williams and T. A. Bell, edited by M. S. Beck, "Process Tomography - A strategy for industrial exploitation" p.89 (1993)
- 5) M. Z. Abdullah, T. Dyakowski, F. J. Dickin and R. A. Williams, "Process Tomography-A strategy for industrial exploitation" p.93 (1993)
- 6) C. J. Broadbent, J. Bridgwater, D. J. Parker and M. R. Hawkes worth "Process Tomography-A strategy for industrial exploitation", p.101 (1993)
- 7) S. J. R. Simon, J. P. K. Seville "Process Tomography-A strategy for industrial exploitation", p.261 (1993)
- 8) M. Mizuno and G. Jimbo, Kagakukougaku Ronbunshu 17, 387 (1991)
- 9) M. Mizuno and G. Jimbo, J. Soc. Powder Technol., Japan 31, 182 (1994)
- 10) M. Mizuno and G. Jimbo, J. Soc. Powder Technol., Japan 26, 632 (1989)

謝 辞

日頃御指導頂いております岐阜経済大学教授 (名古屋大学名誉教授) 神保元二先生、有益なご意見並びにご示唆を頂いております京都大学助教授 熊沢英博先生に深謝いたします。尚、市原国際奨学財団の研究助成、朝日インテック宮田尚彦氏の御援助にも感謝の意を表します。

微粒子間付着と分散操作

向阪 保雄* 遠藤 禎行*
Yasuo Kousaka Sadayuki Eodou

1. はじめに

気相中における粒子間または粒子と壁間に働く付着力の中で液架橋に起因する付着力が最も大きく、これが乾式プロセスにおける粒子の取り扱いを困難にしていることが多い。本稿では、まず、なぜ液架橋が形成されるのか、液架橋付着力に及ぼす諸因子は何なのか、またその制御はどうすればよいのかなどについて最近筆者らが行った研究を中心に紹介する。

つぎに、付着とは逆の関係にある乾式プロセスにおける粒子の気相中への分散操作について、凝集した微粒子を気流の加速によって1次粒子に近い状態にまで分散される方法と実験結果を紹介し、分散のメカニズム、粒子に働く分散力と粒子間付着力の関係について考察する。

2. 液架橋現象

2.1 液中に不純物を含まない理想的な液架橋の形成機構

Fig. 1 に示すような液架橋内の負圧 (Capillary pressure) P_L (負圧を正の値にとる) は次の Laplace-Young の式で与えられる^{1,2)}。

$$P_L = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

ここで、 σ は液の表面張力、 r_1, r_2 は Fig. 1 に示す半径である。液架橋の内圧 P_L は一定であるので、液架橋は形状は P_L を一定とした式(1)を満足する回転体となる。Fig. 1 において大文字で表した記号は粒子半径 r_0 で無次元化したものである。一方、液架橋表面上の蒸気圧 P_d は次の Kelvin の式で与えられる^{3,4)}。

$$\frac{P_d}{P_{s0}} = \exp \left(- \frac{M\sigma}{RT\rho_L} \cdot \frac{ds}{dv} \right) \equiv P_{Kel} \quad (2)$$

ここで、 P_{s0} は液体平面の飽和蒸気圧、 M は液の分子量、 R は気体定数、 T は絶対温度、 ρ_L は液の密度、 s は気液界面の面積、 v は液の体積である。 P_{Kel} については後述する。液として水を考えると P_d/P_{s0} は液架橋の周囲の相対湿度に等しい。ある湿度下におかれた液架橋は、式(2)を満足する s と v を有することになる。そこで、式(1)を満足する

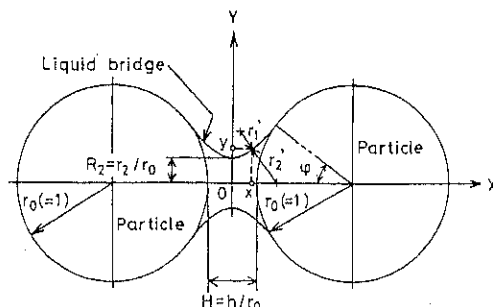


Fig. 1 等径2球間に形成された液架橋と各記号の説明

* 大阪府立大学工学部 化学工学科
(〒593 大阪府堺市学園町1-1)
Tel (0722) 52-1161

架橋形状について ds/dv を求めると次のような近似式が得られる⁴⁾。

$$r_0 \frac{ds}{dv} \doteq \frac{1.5}{R_2}$$

$$\text{または } \frac{ds}{dv} \doteq \frac{1.5}{r_2}, (R_2 \equiv r_2/r_0) \quad (3)$$

ここで、 R_2 は Fig. 1 に示した液架橋最狭部の無次元半径、 r_0 は粒子の半径である。式(3)の関係は等径2球間の液架橋だけでなく球と平板間を含む異径2球間の液架橋に対しても成り立つ⁵⁾。その場合の r_0 は小さい方の球の半径である。

式(2)および式(3)を利用すると湿度と平衡な状態にある液架橋の大きさ (Fig. 1 の r_2 で代表させる) が Fig. 2 の実線として求められ、常温常圧下では純粋な水の液架橋最狭部の半径 r_2 は粒子半径 r_0 に無関係に約0.15nm (水分子の半径) ~ 100 nm となる^{4,5)}。従来は液架橋の形状を Fig. 1 の半径 r_1 が一定 ($=r_1$) の円弧と仮定して式(3)を次のように表していた⁶⁻⁹⁾。

$$\frac{ds}{dv} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \quad (4)$$

この式は Fig. 1 の2粒子間の間隙を $h=0$ として変形すると次式となる。

$$\frac{ds}{dv} = \frac{2r_0 - 3r_2}{r_2^2} \quad (5)$$

Fig. 2 の破線は粒子半径 r_0 を $1\mu\text{m}$ としたときの式(5)の関係を示したもので、式(3)の実線と値が異なっている。従来の研究では架橋形状を円弧で近似したために Kelvin の式を正しく使っていなかったことを Fig. 2 の相違は示している。 r_0 が $1\mu\text{m}$ より大きくなると式(3)と式(5)との差はさらに大きくなる。

Fig. 3 は直径1mm のガラスビーズ間の液架橋を光学顕微鏡で観察した結果で、Fig. 3 (a) は架橋液として超純水を用いて湿度90%中に24時間放置したもの、Fig. 3 (b) は架橋液として水道水を用いて湿度40%中に24時間放置したものである⁴⁾。

Fig. 3 (a) は、顕微鏡では液架橋の存在を確認することができず、Fig. 2 の理論を支持するものと考えられる。Fig. 3 (b) は水道水中に含まれている微量の溶解性不純物が液架橋形成に影響を及ぼしたことを示している。この理由については次の項で詳しく説明する。超純水のなかった時代の研究で

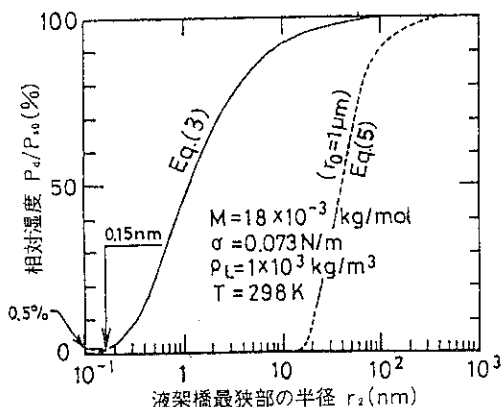


Fig. 2 架橋液に不純物を含まない液架橋の大きさ

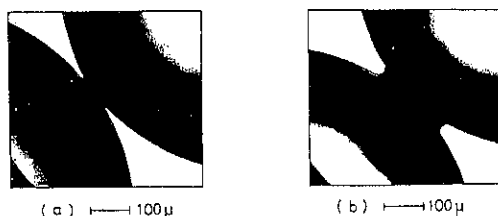


Fig. 3 液架橋の観察結果

(a) 架橋液は超純水で湿度90%に放置したもの
(b) 架橋液は水道水で湿度40%に放置したもの

は Fig. 3 (b) のように大きくなった液架橋を観察し、その結果を式(4)と比較していたものと思われる。

2.2 液中に溶解性不純物を含む現実的な液架橋の形成機構

液相中で製造された粒子を乾燥させた後には、液相中に含まれていた溶解性不純物が粒子表面に蒸発残渣として残り、それが吸湿性であると空気中の水分を吸収して液架橋を形成する。このように架橋液中に溶解性物質を含む場合も、次の修正 Kelvin の式が利用できる^{10,11)}。

$$\frac{P_d}{P_{s0}} = (1 - \gamma) P_{Kcl} \quad (6)$$

ここで、 P_{Kcl} は式(2)の右辺を示し、この中の ds/dv は式(3)で与えられる。 $\gamma \equiv in_s/(n_w + in_s)$ 、 n はモル数で、添字 W は純粋な水、S は溶質を示す。また i は van't Hoff 係数であり、溶質の種類や濃度によって異なるが、NaCl、 H_2SO_4 などでは約2で

ある。 P_d/P_{s0} は周囲の相対湿度である。式(6)中の γ は、液架橋中の溶質モル数 n_s を1個の粒子体積 v_p で割り算した値を N_s と定義することによって次のようになる¹⁰⁾。

$$\gamma = \frac{iM_w}{\rho_w} / \left(\frac{v}{v_p N_s} - \frac{M_s}{\rho_s} + \frac{iM_w}{\rho_w} \right) \quad (7)$$

ここで、 M は分子量、 ρ は密度、 v は液架橋の体積、添字 W は純粋な水、 S は溶質を示す。液架橋体積はFig. 1の粒子同士が接触している($H=0$)ときは次式で近似できる¹⁰⁾。

$$v = (\pi/2) r_0^3 R_2^4 \quad (8)$$

Fig. 4 (b)および(c)に CaCl_2 水溶液からなる液架橋について Kelvin 効果(P_{kcl})と溶質の効果($1-\gamma$)を示す¹⁰⁾。Fig. 4 (c)の Kelvin 効果は Fig. 2の実線と同じ関係である。Fig. 4 (b)の溶質の効果は、溶質の含有量 N_s の増加に伴って液架橋(R_2)が大きくなる。Fig. 4 (b)の破線は湿度が低下して、結晶が析出する範囲を示している。また、 CaCl_2 以外の溶質についても Fig. 4 (b)とほぼ同じような結果が得られている¹⁰⁾。Fig. 4 (a)の粒子間付着力については後述する。

粒子半径 r_0 と溶質の種類とその含有量 N_s が既知であれば、Fig. 4 (b)および(c)の縦軸の積、 $(1-\gamma)P_{kcl}$ 、が雰囲気湿度と等しくなるように液架橋の大きさ(R_2)が決まる。液中に溶質が全く含まれないときは $\gamma=0$ で、図(c)のみで R_2 が決まる。一方、粒子半径 r_0 が大きく溶質量 N_s が多いときは、溶質の効果が支配的で Kelvin 効果は無視小($P_{kcl} \approx 1$)となり、図(b)の溶質の効果だけで液架橋の大きさ(R_2)が決まる。工業プロセスで使われている微粒子の多くはその条件に当てはまる¹²⁾。

2.3 粒子層の平衡含水率

粒子層内の水分がすべて粒子間の接触部で液架橋を形成し、それが一定の大きさで一様に分布していると仮定すれば、平衡含水率(dry basis) M_f は次のように表すことができる。

$$M_f = \frac{k_p \rho_L v}{2 \rho_p v_p} \quad (9)$$

ここで、 ρ_p は粒子の密度、 v_p は粒子1個の体積、 k_p は層内の粒子の平均配位数で、Ridgway-Tar-buck の式¹³⁾($k_p = 13.8(1 - \sqrt{1.21e - 0.297})$)を用いて粒子層の空隙率 ϵ から推算することができ

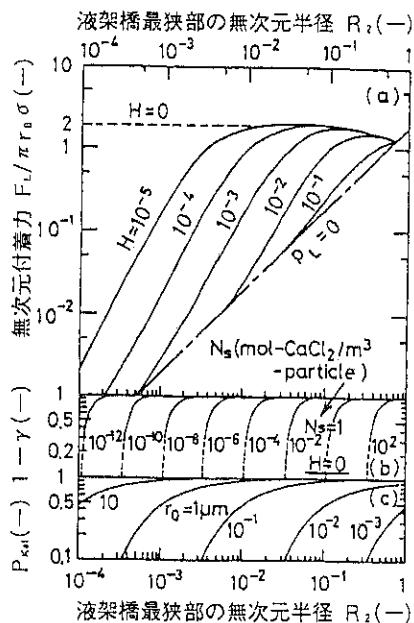


Fig. 4 湿度変化にともなう液架橋の大きさと、液架橋付着力 $((1-\gamma) \times P_{kcl})$ が相対湿度に相当する

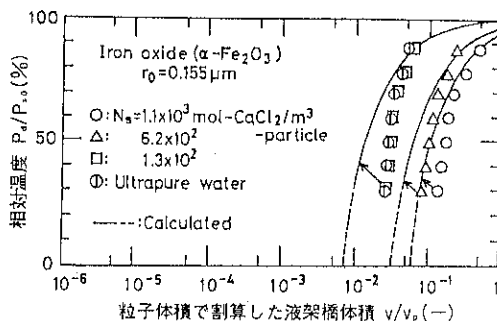


Fig. 5 粒子層の平衡含水率から求めた1つの液架橋体積と湿度の関係

る。また、 v は1つの液架橋体積で、粒子層内の粒子同士の間隔が $h \approx 0$ であれば先の式(8)で近似できる。式(9)によって1つの液架橋の体積と粒子層の含水率とを相互に換算でき、いくつかの微粒子充填層の平衡含水率について式(7)と(9)の関係が確かめられている¹²⁾。Fig. 5はその一例である。一定重量の酸化鉄粒子を CaCl_2 水溶液に浸漬させた後、これを種々の湿度下で平衡になるまで放置し、その平衡含水率を測定した。Fig. 5の横軸は、このようにして得られた平衡含水率 M_f を式(9)によって換算した1つの架橋体積を示す。結果は

Kelvin 効果を見捨てた式(7)の理論線とほぼ一致している。また、架橋液として溶質を含まない超純水のみを加えた結果(①印)は CaCl_2 を $1.3 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ を添加した場合と同じ大きさの液架橋が形成されており、はじめからこれに相当する溶解性物質が粒子に付着していたものと推定される。

工業プロセスで用いられる微粒子には微量の溶解性物質が付着しており、これが液架橋形成の原因となることが多い。粒子を十分洗浄し溶解性物質を極力取り除いておけば粒子層の含水率および液架橋付着力を低減することができる。

2.4 液架橋付着力

液架橋付着力 F_L は Laplace-Young の式を積分することによって次のように与えられる^{14,15)}。

$$F_L = \pi r_2^2 P_L + 2\pi \sigma r_2 = \pi y^2 P_L + \frac{2\pi \sigma y}{\sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2}} \quad (10)$$

ここで、右辺第1項は Fig. 1 に示した液架橋の x 軸に垂直な任意の断面 πy^2 における液内圧に起因する力、右辺第2項は同じ断面の気液界面における表面張力の x 軸方向成分を表し、この2つの力の和は x 軸のどの位置にあっても一定($=F_L$)であることを示している。式(10)は等径2球間の液架橋に限ったものでなく、異径2球間でも球と平板間でも成り立つ。液架橋付着力を表す式は、このほかに、等径2球間では Pietsh の式¹⁶⁾、Fisher の式¹⁷⁾が、球と平板では McFarlane の式¹⁸⁾があるが、Pietsh の式は架橋形状を円弧で近似しているため正しい付着力を表していない。また、後の2つの式も、結果は式(10)と同じであるが厳密に導出されたものではない。

Fig. 4 (a)に等径2球間の液架橋に対する式(10)の関係を示す¹⁴⁾。前述のように、Fig. 4 (b)および(c)から周囲の湿度と平衡な液架橋の大きさ(R_2)が与えられると、Fig. 4 (a)から粒子間距離 H ($\equiv h/r_0$) を介して粒子間付着力 F_L を求めることができる。また、 F_L の最大値は次式で与えられることもわかる。

$$F_L = 2\pi \sigma r_0 \quad (11)$$

なお、液架橋付着力以外の外力のない状態では液架橋付着力と架橋表面の自由エネルギーによって粒子間の間隙は $h \approx 0.4 \text{ nm}$ に近づく¹⁹⁾。

2.5 架橋液乾燥後に形成される塩類の固体架橋付着力

溶解性物質が溶解している液架橋が低湿度雰囲気におかれると、架橋液中の溶質が結晶として析出する。析出する結晶量が少ない場合は、結晶が小さな粒子状物質として粒子間隙部に付着するようになる。このとき、粒子間には微粒子が介在した van der Waals 力が働くと考えられ、液架橋付着力よりも小さな付着力となる。さらに、微粒子介在による粒子間隙の増大が生じるとすれば、van der Waals 力としても非常に弱いものになるのではないかと考えられる。析出する結晶が多い場合には、結晶が粒子間隙部を埋めるように固体架橋が形成される。このような固体架橋が Fig. 1 の液架橋と相似な形状であるとすれば、固体架橋最狭部での引っ張り破断力 F_s (これを固体架橋付着力とする) について、次の関係が得られる(N_s は式(7)参照)²⁵⁾。

$$F_s \propto \{N_s(4/3)\pi r_0^4\}^{1/2} \quad (12)$$

この式と式(11)から次の式が得られる。

$$F_s/F_L \propto N_s^{1/2} r_0 \quad (13)$$

Fig. 6 は半径 $2.5 \sim 7.5 \text{ mm}$ のガラス球間に NaCl 水溶液の液架橋を形成させ、それを低湿度雰囲気において固体架橋を形成させた場合の付着力(引っ張り破断力) F_s と初期の液架橋付着力 F_L (式(11)の付着力)とを比較したものである²⁵⁾。この図から式(13)の関係にあること、および F_s が F_L よりも1~2桁大きい値であることがわかる。さらに、この図の NaCl のように、増湿と減湿過程で水分含有量のヒステリシスをもつ結晶は完全に再結晶する湿度(NaCl では約40%、KCl では約45%)以上では微量の水分を含んでいるため、固体架橋形成時の雰囲気湿度の影響を受け、湿度が低いほど固体架橋付着力が強くなることがわかる。

2.6 粒子層の強度

粒子層の強度 σ_i が、粒子層の引っ張り強度を表わす次の Rumpf の式²⁰⁾で表わせると仮定する。

$$\sigma_i = \frac{k_p(1-\varepsilon)}{\pi d_p^2} F \quad (14)$$

ここで、 ε は空隙率、 d_p ($\equiv 2r_0$) は粒子層を構成する粒子の直径、 F は2粒子間の付着力で、液架橋

付着力, 固体架橋付着力, van der Waals 力のいずれであってもよい。たとえば, この式を用いて, Fig. 4 (a) に示した 2 粒子間の付着力 F_L を F として粒子層の強度 σ_L に換算することができる。粒子径 d_p 以外の値が一定ならば, Fig. 4 (a) に示したように液架橋付着力 F_L は d_p に比例する。したがっ

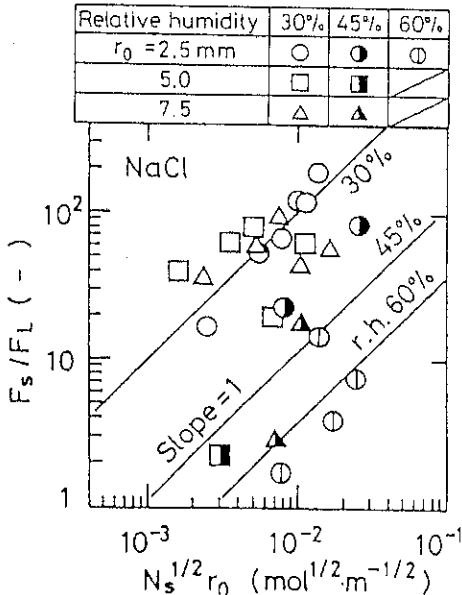


Fig. 6 Ratio of adhesion force arising from solid bridge to liquid bridge force (NaCl)

て, 粒子層の強度 σ_L は d_p に反比例して粒子径が小さいほど σ_L が大きくなる。このため粒子サイズが小さいほど粒体のハンドリングが困難になる。

以上のように等径 2 球および粒子層に関する架橋液量, 付着力などが定量的に得られるが, 定性的には液架橋現象を表 1 のようにまとめることができる。

3. 気流の加速による凝集粒子の分散

3.1 理論的考察

大小 2 つの粒子が付着している凝集体を高速気流中に入れると, それぞれの粒子の受ける抵抗力および慣性力が異なるため加速的に分離力が働くことになる。気流の加速による分散はこの機構を利用したもので, 分散器として気流が急激に加速される構造のエジェクターが用いられる。

凝集粒子を Fig. 7 のような大小 2 個の粒子から成り立っているとモデル化し, これが一様流れ場に瞬時に投入されたときの分散力 F_d を考える。 F_d は次のように求められる²¹⁾。

$$F_d = \{0.119\rho_L u_c^2 d_{VB}^2 D_V^2 (\kappa_A - D_V \kappa_B \rho_{PA}/\rho_{PB}) + 2.07(\eta \rho_L^3 d_{VB}^3 D_V^3)^{1/2} (\kappa_A - D_V^{3/2} \kappa_B \rho_{PA}/\rho_{PB}) + 9.05\eta u_c d_{VB} D_V (\kappa_A - D_V^2 \kappa_B \rho_{PA}/\rho_{PB})\} / (D_V^3 \rho_{PA}/\rho_{PB} + 1) \quad (15)$$

Table 1 粒子層の含水率と強度におよぼす種々の因子

	液架橋の大きさ (r_2)	含水率 (M_t)	2 粒子間付着力 (F_L)	粒子層の強度 (σ_L)	備考
相対湿度 (RH) 低 $\leftrightarrow$ 高	小 $\leftrightarrow$ 大 $r_2 \propto -1/(\ln RH)$	小 $\leftrightarrow$ 大 $M_t \propto (\ln RH)^{-4}$	小 $\leftrightarrow$ 極大 極大 $\leftrightarrow$ 若干小 (Fig. 4 (a) 参照)	小 $\leftrightarrow$ 極大 極大 $\leftrightarrow$ 若干小 $\sigma_L \propto F_L$	溶解物量, 粒径, 配位数, 粒子間 距離が一定
架橋液中の 溶解物の量 (N_s) 小 $\leftrightarrow$ 大	小 $\leftrightarrow$ 大 $r_2 \propto N_s^{1/4}$	小 $\leftrightarrow$ 大 $M_t \propto N$	小 $\leftrightarrow$ 極大 極大 $\leftrightarrow$ 若干小 (Fig. 4 (a) 参照)	小 $\leftrightarrow$ 極大 極大 $\leftrightarrow$ 若干小 $\sigma_L \propto F_L$	湿度, 粒径, 配位 数, 粒子間距離 が一定
粒子径 ($2r_0$) 小 $\leftrightarrow$ 大	小 $\leftrightarrow$ 大 $r_2 \propto r_0$ $R_2 = r_2/r_0 = \text{一定}$	一定	小 $\leftrightarrow$ 大 $F_L \propto r_0$	大 $\leftrightarrow$ 小 $\sigma_L \propto F_L$	湿度, 溶解物量, 配位数, 粒子間 距離が一定
配位数 (k_p) 小 $\leftrightarrow$ 大	一定	小 $\leftrightarrow$ 大 $M_t \propto k_p$	一定	小 $\leftrightarrow$ 大 $\sigma_L \propto k_p$	湿度, 溶解物量, 粒径, 粒子間距 離が一定

注) 前提条件: $N_s \cdot r_0^4 \geq 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{m}$ - particle radius

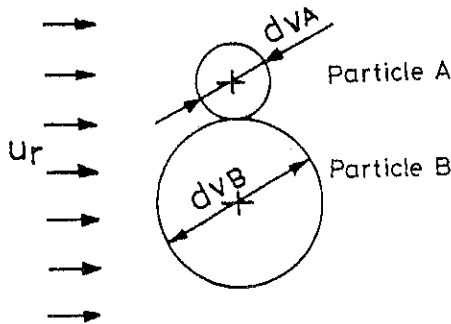


Fig. 7 モデル凝集粒子

ここで、添字A, BはFig. 7に示す凝集体を構成する2つの粒子に関するもの、 ρ_r は流体の密度、 η は流体の粘度、 u_r は粒子と流体の相対速度、 $D_v \equiv d_{vA}/d_{vB}$ 、 d_v は等体積球相当径、 ρ_p は粒子の密度、 κ は後述する動力学的形状係数である。この式で流体の密度も関係するため、流速 u_r が臨界速度(音速)に達していても、後述するエジェクターのように、高圧の気体を送ることによって、臨界圧を高め流体の密度(式(15)の ρ_l)を大きくすれば、より大きな分散力を得ることができる。

凝集粒子が密度の等しい(式(15)の $\rho_{pA} = \rho_{pB}$)球形1次粒子で構成されている場合について考える。このとき凝集粒子の等体積球相当径 d_v は、次式で与えられる。

$$d_v = N^{1/3} d_{p1} \quad (16)$$

ここで、 N は凝集粒子を構成する1次粒子の数、 d_{p1} は1次粒子径である。また、凝集粒子の動力学的形状係数 κ は N が少ない範囲では近似的に次式で求めることができる²²⁾。

$$\kappa = 0.862 N^{1/3} \quad (2 \leq N \leq 10) \quad (17)$$

構成1次粒子数 N の多い凝集粒子では d_{vB} が大きいため式(15)の分散力 F_d が大きくなり粒子は分散しやすくなる。また、等径2球からなるdoubletsでは、 $k_A = k_B = 1$ 、 $D_v = d_{vA}/d_{vB} = 1$ で式(15)の分散力は $F_d = 0$ となり、加速によって分散しないことになる。そこで3個の1次粒子からなるtripletsに着目し、この分散力と粒子間付着力について考える。Fig. 8にtripletsが1個と2個の1次粒子に分散するときの式(15)から得られる分散力 F_d (図の曲線)を示す。図中の P_1 は後述するエジェクターに供給する空気の圧力であり、 ρ_l はエジェクタ

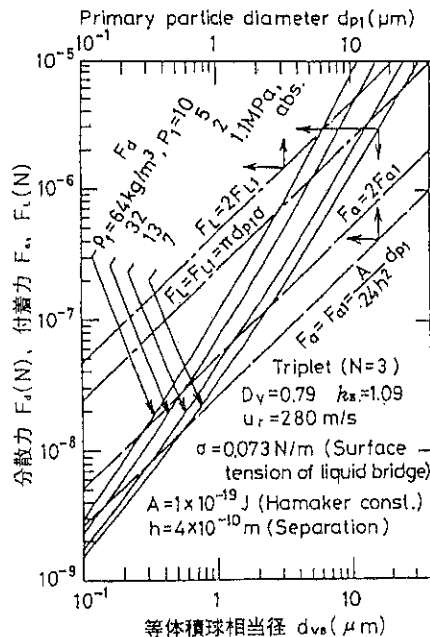


Fig. 8 気流の加速によって3個の1次粒子からなる凝集粒子に働く分散力と粒子間付着力

ーのど部における臨界圧に達した空気の密度で、 u_r はのど部での流速(臨界速度)である。一方、図中の破線は粒子間付着力 F_a として、PSL (polystyrene latex) 粒子を用いたときの van der Waals 力を示したものである。この F_a は、分散時に分離した1次粒子同士の接触点の数に比例して大きくなる(すなわち、図の F_{a1} 、 F_{a2})。この図の粒子間付着力と分散力の比較によって、1次粒子径5 μm の粒子は $P_1 = 1 \text{ MPa, abs.}$ で、2 μm の粒子は $P_1 = 5 \text{ MPa, abs.}$ でほとんどが分散することが予測できる。なお、図の一点鎖線は先のFig. 4(e)から求められる溶架橋付着力を示すが、これについては後述する。

3.2 分散実験の例

凍結乾燥した単分散のPSL粒子から構成された凝集粒子をFig. 9に示したエジェクター(日清製粉製)で分散させ、Fig. 9の容器の底に置かれたスライドガラス上に自然沈降によって沈着させFig. 10の写真に示すように光学顕微鏡で観察した。この結果をFig. 11示す^{21,23)}。Fig. 11の縦軸は、分散後の全粒子(単一粒子および凝集粒子)数に

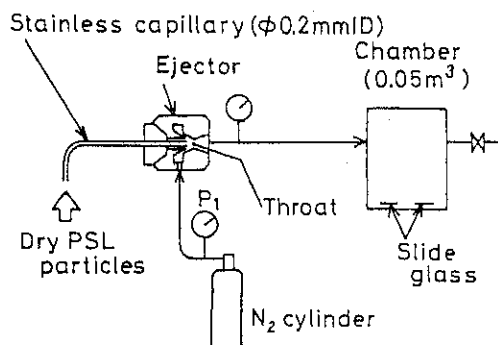


Fig. 9 エジェクターを用いた分散実験装置

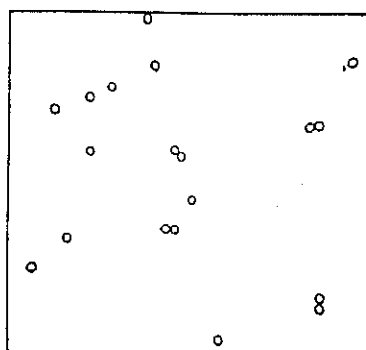


Fig. 10 分散後の PSL 粒子

対する N 個 ($N=1$ を含む) の 1 次粒子から構成される凝集粒子数の割合を示す。また、 P_1 はエジェクターに供給する窒素ガスの圧力である。

Fig. 11 において、doublet があまり分散していないこと、および、窒素ガスの圧力が増加、または、1 次粒子径が大きくなると分散しやすくなるといった Fig. 8 で予測した結果が得られている。このように気流の臨界圧を高めてガス密度を増大させてやれば、今まで気相中では難しいとされていた粒径 $1 \mu\text{m}$ 前後の微小粒子からなる凝集粒子の分散が可能となる。

次に、分散効果を上げるもう 1 つの方法を示す²⁴⁾。分散させようとする微小粒子 (PSL 粒子) をそれより大きな分散媒体 (直径約 $100 \mu\text{m}$ のガラスビーズ) と混合し、ガラスビーズの表面に PSL 粒子を付着させ、Fig. 9 のエジェクターに供給した、Fig. 12(b) に示すように分散前はガラスビーズ

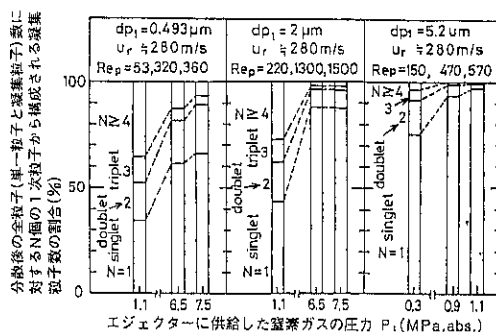
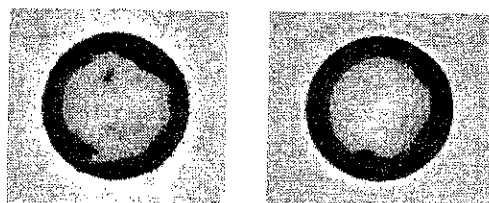


Fig. 11 乾燥した PSL 凝集粒子の分散結果



(a) Before (b) After

Fig. 12 Photomicrographs of glass beads ($d_{p2} \approx 100 \mu\text{m}$) coated by PSL particles ($d_{p1} = 0.493 \mu\text{m}$) before and after dispersion

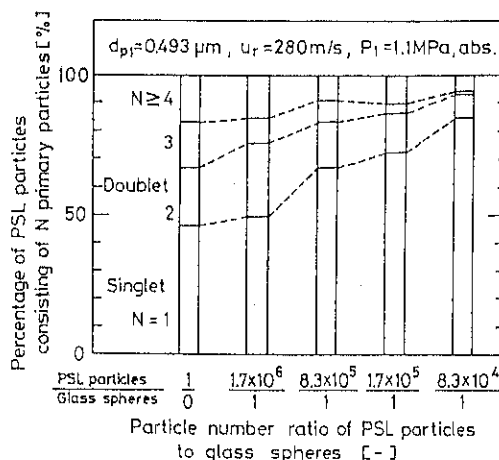


Fig. 13 Experimental results of dispersion of PSL aggregate particles ($d_{p1} = 0.493 \mu\text{m}$)

表面に PSL 粒子が薄く付着し、エジェクターを通過したビーズは Fig. 12(b) に示すように PSL 粒子が分離している。Fig. 13 に実験結果を示す。粒子径約 $0.5 \mu\text{m}$ の PSL 粒子で 85% の singlets が得られている。この方法は式(15)で表わされるように、粒子 B の粒子径 d_{pB} と粒子密度 ρ_{pB} が大きくなると分散力 F_d が大きくなることを利用したもので、このことに加えて PSL 粒子とガラスビーズの混

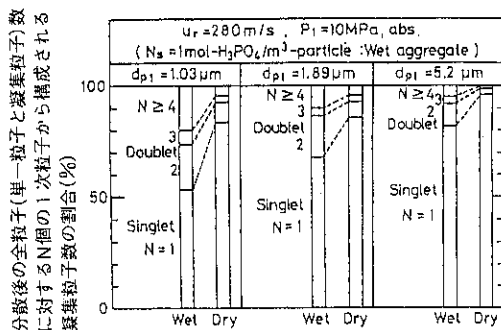


Fig. 14 乾燥した凝集粒子と湿潤した凝集粒子の分散結果

合物は流動性がよいため、安定して供給しやすい利点がある。さらに、 $100\mu\text{m}$ のガラスビーズは終末沈降速度が速い (0.5m/s) のでエジェクター通過後に PSL 粒子だけを分級して取り出すことも容易である。

3.3 分散実験による粒子間付着力の評価

以上は van der Waals 力によって凝集した粒子の分散の話であるが、粒子同士が液架橋付着力によって凝集していると、Fig. 8 の一点鎖線 (式 (1) 参照) で示したように粒子間付着力が van der Waals 力に比べて約 1 桁大きくなるため、凝集粒子は分散しにくくなる。ただし、Fig. 8 の液架橋付着力 F_L は粒子間隙を $h = 0$ と仮定している。Fig. 14 に実験結果を示す。実験装置は Fig. 9 と同じで、エジェクターへの供給ガス圧力 P_1 は 10 MPa である。Fig. 14 の縦軸は Fig. 11 と同じである。凝集粒子に働く分散力が同じであるため、乾燥した凝集粒子 (Dry) に比べて液架橋を形成し湿潤した凝集粒子 (Wet) はあまり分散されていない。このように粒子間付着力が強くなると粒子は分散されにくくなるが、分散力の大きさによって凝集粒子の分散結果は変わる。

Fig. 15 は、van der Waals 力と液架橋付着力の両方の粒子間付着力について、エジェクターを用いた PSL 凝集粒子の分散結果をプロットしたもので、図の横軸は実験によって得られた分散後の

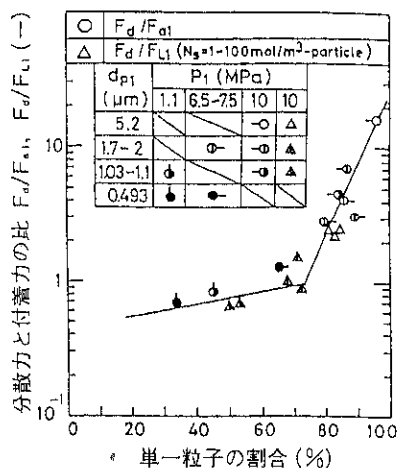


Fig. 15 分散力および粒子間の付着力と凝集粒子の分散状態

全粒子 (単一粒子および凝集粒子) 数に対する単一粒子数の割合を示し、図の縦軸は triplets が分散するときの分散力と粒子間付着力の比を示す。triplets が分散時に離れる 1 次粒子同士の接触点数 n_k は 1 または 2 であるが、この図の粒子間付着力は $n_k = 1$ の値とした。図の○印が van der Waals 力の場合を、△印が液架橋付着力の場合を示しており、分散力と粒子間付着力の比が分散結果とよく相関している。この図の相関線が縦軸の値が 1 以下のところで折れ曲がり傾きがゆるやかになっているのは、分散力が粒子間付着力より小さくなると粒子が分散しにくくなることを示している。

凝集粒子に働く分散力が既知であるエジェクターを用いて分散実験を行い、Fig. 15 のように結果をプロットしておけば、気流の加速によって分散された粒子を観察することによって、凝集粒子を構成している 1 次粒子同士の付着力をおおまかに推定することができる。

4. おわりに

微粒子の付着・凝集は、粒子集合体あるいは粒子層としての挙動を著しく変化させ、工業操作におけるトラブルの原因になっている。液架橋に起因する付着力は粒子がおかれている雰囲気や架橋液の種類などの条件によって変化する。トラブルが発生したら、ここで示した考え方にした

がって原因を考えれば克服できる問題もあるのではないかと思われる。一方、最近では、工業的にも微粒子を単一の粒子として取り扱う要求が増え、凝集粒子の分散も重要な課題となっているが、ここで述べたような個々の粒子に着目した検討を行うことによって分散現象がさらに明らかになることを期待する。

References

- 1) de Laplace, P. S. : "Supplement to book of Mecanique Celeste" (1806)
- 2) Young, T. : "Miscellaneous Works (Edited by G. Peacock)", vol.1, p.418, J. Murray, London (1853)
- 3) Thomson, W. ; *Proc. Roy. Soc. (Edin.)*, **7**, 63(1876)
- 4) Kousaka, Y., Y. Endo and Y. Nishie ; *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 942(1992)
- 5) Endo, Y., Y. Kousaka and M. Ishii : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 1128(1993)
- 6) Carman, P. C. : *J. Phys. Chem.*, **57**, 56(1953)
- 7) Chikazawa, M. et al : *Funtai Kagaku Kenkyukaishi*, **14**, 18(1977)
- 8) Kruyer, S : *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1758 (1958)
- 9) Wade, W. H : *J. Phys. Chem.*, **68**, 1029(1964)
- 10) Endo, Y., Y. Kousaka and Y. Nishie : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 950(1992)
- 11) Marson, B. J. : "The Physics of Clouds, 2nd ed", p.24, Clarendon Press, Oxford(1971)
- 12) Endo, Y., Y. Kousaka and Y. Nishie : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 411(1993)
- 13) Ridgway, K. and K. J. Tarbuck : *Brit. Chem. Eng.*, **12**, 384(1967)
- 14) Endo, Y., Y. Kousaka and Y. Nishie : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 55(1993)
- 15) Erle, M. A., D. C. Dyson and N. R. Morrow : *AIChE J.*, **17**, 115(1971)
- 16) Pietsh, W. and H. Rumpf : *Chem. Ing. Tech.*, **39**, 885(1967)
- 17) Fisher, R. A. : *J. Agric. Sci.*, **16**, 492(1926)
- 18) McFarlane, J. S. and D. Tabor : *Pro. Roy. Soc.*, **A.202**, 224(1950)
- 19) Endo, Y. and Y. Kousaka : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 1136(1993)
- 20) Rumpf, H. : *Chem. Ing. Tech.*, **42**, 538(1970)
- 21) Kousaka, Y., Y. Endo, T. Horiuchi and T. Niida : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 223 (1992)
- 22) Kousaka, Y., K. Okuyama and A. C. Payatakes : *J. Colloid and interface Sci.*, **84**, 91(1981)
- 23) Endo, Y. and Y. Kousaka : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 760(1992)
- 24) Endo, Y., Y. Kousaka and S. Fujii : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 698(1993)
- 25) Endo, Y., Y. Kousaka and H. Onitsuka : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **20**, 542(1994)

流動乾燥造粒における計測と制御の実例

横山 豊和* 辻本 広行*

Toyokazu Yokoyama Hiroyuki Tsujimoto

1. はじめに

粉体技術の分野においても製品特性の均一化や高品質化、あるいはプロセスの省力化や高効率化を目指して、機器やシステムの自動化への要求が一段と強まってきている。特に近年のセンサ関係の技術進歩ならびに低価格化により、従来は困難であった様々な粉体に関するオンライン計測が可能となってきた。これらをフィードバックしたより進んだシステムの制御が実現されてきている。しかしながら、粉体は液体や気体のように簡単にその状態を把握することができないため、粉体プロセスの自動化については残されている課題も多い。

粉体プロセスとしては粉碎、分級、乾燥、混合、計量等様々な装置を組み合わせたシステムについての計測、制御がポピュラーであるが、1台の装置の中で様々な処理を回分式で行う場合においてもこれらが特に重要になってくる。後者の例として多機能型流動乾燥造粒機は1台で複数の造粒機構を備え、これらの組合せによって粒子の大きさや形状あるいは顆粒体密度や水分などをコントロールすることができる回分式粉体処理装置である。本装置の内部にある粒子は、その各瞬間における粒子自体ならびに周囲の環境条件に応じて複雑に変化するため、これらに対応したシステムの

制御が必要となる。

従来、この種の装置の運転には相当な経験が必要とされてきたが、これをより簡単にかつ効率的に操作できるように、この装置内での粒子状態の変化を水分計¹⁾や超音波変位計²⁾あるいはCCDカメラ³⁾等を用いてオンライン計測し、自動化する研究開発が活発に行なわれている。弊社では、オンライン水分計に加えて層内のAE（アコースティックエミッション）波の計測に基き顆粒体の水分や流動状態を把握し、ファジー制御により最適な造粒条件下でこのプロセスをコントロールする装置ならびに手法を開発したので、粉体プロセスのオンライン計測の一例としてここに紹介する。

2. 多機能型流動乾燥造粒機

造粒方法は大きく強製造粒と自足造粒に分けられ、後者には転動造粒、攪拌造粒、流動層造粒などがあるが、これらの造粒機構を兼ね備えたのが多機能型流動乾燥造粒機と呼ばれるものである。弊社で開発した多機能型流動乾燥造粒機アグロマスタでは流動層内部にスリットのついた回転円盤と攪拌羽根が取り付けられており、層内の粉体濃度分布を考慮して、半径方向外向きに通過風速が増大し、効率的な乾燥、造粒などが行えるように工夫されている。

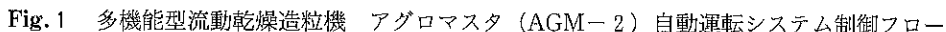
本装置を用いた造粒操作での主な制御因子としては造粒物の大きさや形状、水分や密度等が挙げられる。一方、これらをコントロールするための主な因子としては、装置条件やバインダ条件以外に、操作条件として風量、ガス温度、円盤回転数、

* ホソカワミクロン(株)技術本部 粉体工学研究所
(〒573 大阪府枚方市招提田近1-9)
TEL (0720) 55-2220

また、本装置では、予備混合、造粒、コーティング、乾燥、冷却等の操作を単独ないしは順次に行ったり、場合によってはこれらの繰返しが行われるが、それぞれの操作の最適化と共に、その終点の見極め、適切な切換え時期を決定することが重要となる。これらを総合的に判断し、装置の自動化を行うべく開発されたアグロマスタ・フルオートマチックタイプの構成図を Fig. 1 に示す。

一般に顆粒体の粒度は粒子の付着・成長速度と

そこでこれらの関係を定量的に把握してシステムの制御を行うために、以下の3つの大きな作用因子を取り上げ、後に述べる粒度指標参考指数に



まとめて造粒操作を行うことが有効であることが明らかになっている。⁵⁾⁶⁾ その一つは顆粒体水分で、これは液体バインダの添加により増加し、粒子間付着力を増大して造粒効果を高める作用がある。次に、流動層内の粒子の運動や衝突の激しさは粉碎速度を増大させるが、これは定量的には粒子の運動エネルギーとして把握することができる。さらに、ガス温度が高く、風量が大きいほど乾燥速度が増大し、粒子間の付着力が小さくなるために粉化の傾向が強くなるが、この操作因子は投入熱エネルギーとして定量化が可能である。

これらの3つの作用因子を組み合わせることにより、流動層造粒における顆粒体の平均粒径 x_{50} は、ある操作範囲の条件で定性的に $I_p = M_p / (E_k E_T)$ で定義される粒度指標参考指数 I_p に比例すると考えられる。ここで M_p 、 E_k 、 E_T はそれぞれ顆粒体の水分、運動エネルギー指数ならびに顆粒体への熱エネルギー指数を表している。

そこでこれらの3つのファクターをオンラインで計測し、フィードバックをかけながら、安定した造粒操作を自動的に行うシステムの構築を図った。顆粒体水分については直接オンライン水分計を用いて測定し、運動エネルギー指数についてはA E波の強度と流動層の圧力損失から、また熱エネルギー指数についてはガス風量と温度差を計測することにより求めた。

4. 水分測定

顆粒体水分は通常乾燥減量法やカールフィッシャー法により測定されるが、これをオンラインで測定する水分計として誘電率式、中性子式、マイクロ波吸収式、電気抵抗式、赤外線吸収式などが実用化されている⁷⁾。これらの中で赤外線吸収式は非接触測定が可能で、対象物の電気的特性やかさ密度などの影響を受けない等のメリットをもち、もっとも広く用いられており、既に造粒操作における終点の判定への応用も検討されている。

この装置は水が近赤外線領域において $1.43\mu\text{m}$ と $1.93\mu\text{m}$ に大きな吸収スペクトルを持つことを応用してこの1つを測定波長とし、さらにサンプルの表面状態や粒径、色等の外乱による影響を補正するために、水に吸収されない波長光を比較光とし、両者のエネルギーの比から水分量を求めて

いる。Fig. 2 に実験に用いた水分計の測定原理図を示す。本機は従来のものより光量が大幅にアップされており、測定距離が50mm と長い上に測定面積が直径35mm と大きくなっており、流動乾燥造粒機中の顆粒体水分のオンライン測定に十分使用可能であることが明らかになった。また、従来この方法では光の反射の少ない黒色材料では精度が低かったが、大幅な光量アップにより精度の向上が図られている⁸⁾。

この方法により実際に検知しているのは粒子の表面水分であり、本装置の利用に当たっては上述の乾燥減量法などの直接法との相関式（検量線）が必要であるが、装置の改良によりかなりの絞り込みがなされてきている。Fig. 3 は流動乾燥造粒機における赤外線吸収度と乾燥減量法による顆粒体水分量との関係をみたもので、造粒工程と乾燥工程で差異を生じているが、それぞれについては安定した対応関係が見られており、造粒操作へのフィードバックに十分利用できる結果が得られている。

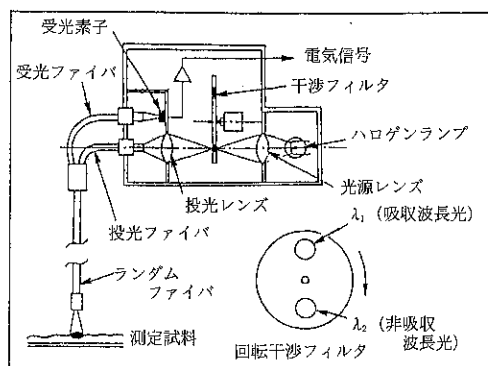


Fig. 2 ファイバ式赤外線水分計の原理図

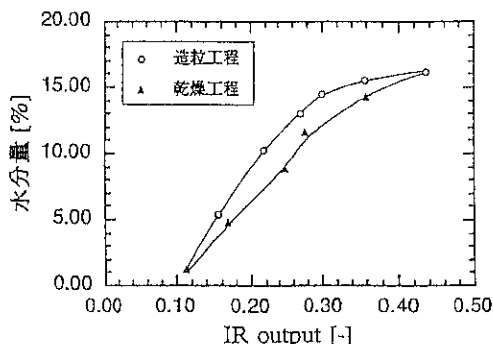


Fig. 3 流動乾燥造粒機中の顆粒体水分量と、赤外線吸収度出力との関係

このオンライン水分計を流動乾燥造粒機のオンライン計測に利用する場合、小型機での短時間運転ではあまり問題にならないが、実機での生産運転においてはファイバセンサ部の汚れが問題になるので、これを防止するための特殊な治具の開発⁹⁾も行っている。

5. 流動状態の把握

流動層内の粒子の流動化状態を定量的に把握することはなかなか容易ではない。これまでに流動層高の計測による流動層造粒の自動化の検討も行われているが、ここでは粒子の容器内壁や回転円盤ないしは粒子同士の衝突により生じるAE波強度の測定を行い、これが粒子の運動状態の活発さに対応する因子として利用できることが明らかになった¹⁰⁾。

5.1 流動化風量の影響

Fig. 4 は結晶セルロースの球形顆粒を用いて、円盤は回転せずに流動化風量の変化による流動層高ならびにAE波強度の変化を見たものである。ここで流動層高の測定には超音波センサを用いたレベラーを使用している。層高が増加を始める流動化開始速度付近でAE波強度が急激に増加し、

粒子の充填構造ならびに運動状態が大きく変化していることが分かる。そして、風量を増していくにつれて流動層高もAE波強度も比例的に増加するが、前者ではデータのばらつきが大きく特に風量が大きくなるとその傾向が顕著となり、これをフィードバック信号に利用することは困難であった。一方、AE波強度は流動層全体からの情報を積算した形で粒子の運動状態に対応した総合的な安定した信号を提供している。

5.2 回転円盤の影響

次に一定の流動化風量で回転円盤の回転数を変化させた場合の層高ならびにAE波強度の変化を示したのがFig. 5である。この図では円盤回転数を増していくと、AEセンサの出力は粒子の運動が活発になるのに応じて増加しているが、超音波センサを用いて測定した層高は、層内の粉体が遠心力で外周付近に偏在することによりかえって減少する傾向を示している。

5.3 材料水分の影響

さらに、風量ならびに円盤回転数を一定として、液体バインダを添加していくとFig. 6に示すように顆粒体水分は増加を続け、過剰な液体添加の

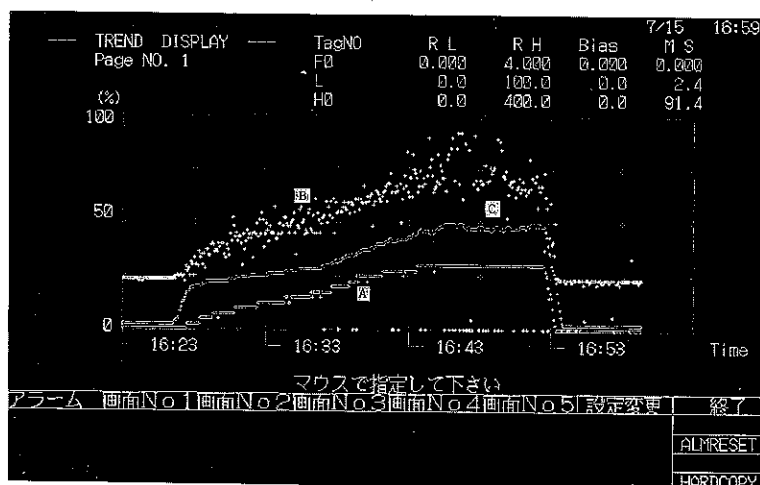


Fig. 4 AE波特性に及ぼす流動化風量の影響

A: 流動化風量 B: 超音波変位センサによる層高計測値
C: AEセンサによる流動粒子群からの出力

材料: 結晶セルロース (セルフィア, 300~400 μ m), 仕込み量1.6kg (静止層高9.1cm)
流動風量: 0~1 m³/min (0~0.83m/sec), 円盤回転数: 0 rpm

ために同図では13:28の時点で流動層がブロッキングを起こしている。これに対して超音波センサによる流動層高の出力値はブロッキング直前まであまり変化しておらず、さらにそのばらつきも大きい。一方、A E波の出力値はブロッキングが起

こる10分ほど前から低下の傾向を示しており、これをフィードバックすることにより、風量の増加、ガス温度の上昇あるいは液添の中止等によって、造粒速度をできるだけ大きくしながら非流動化の状態を回避することができる。

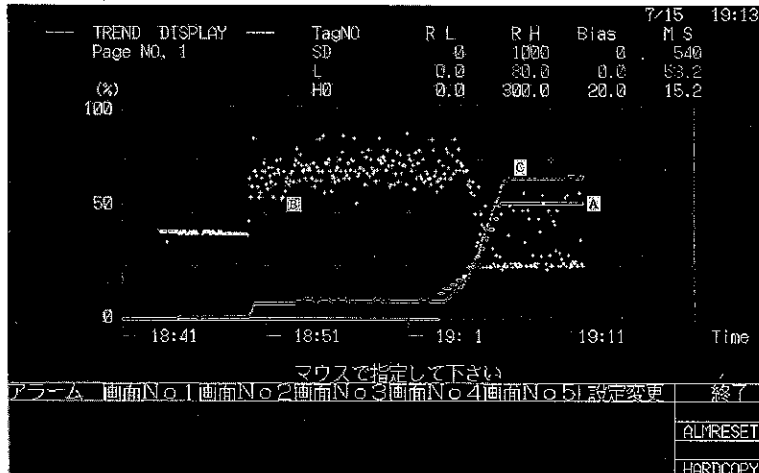


Fig. 5 A E波出力に及ぼす円盤回転数の影響

A：円盤回転数 B：超音波変位センサによる層高計測値
C：A Eセンサによる流動粒子群からの出力

材料：結晶セルロース（セルフィア，300～400 μ m），仕込み量1.0kg（静止層高6.0cm）
流動風量：0.6m/sec 固定，円盤回転数：0～540rpm

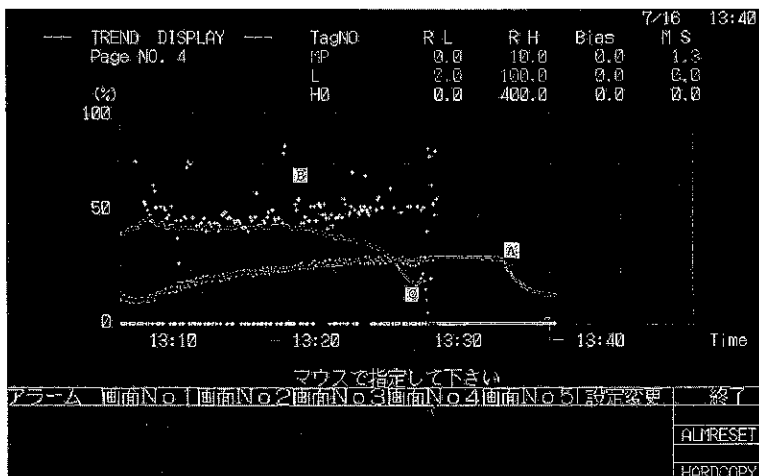


Fig. 6 A E波出力に及ぼす材料水分の影響（ブロッキング予知）

A：赤外線水分センサによる材料水分（吸光度）計測値
B：超音波変位センサによる層高計測値
C：A Eセンサによる流動粒子群からの出力値

材料：結晶セルロース（セルフィア，300～400 μ m），仕込み量1.2kg（静止層高7.0cm）
流動風量：0.8m/sec 固定，円盤回転数：0 rpm，水分添加：等速

6. 流動乾燥造粒プロセス自動運転システムソフト

このアグロマスタの自動運転システムは、リアルタイム監視操作システム（オペレーターズ・ステーション機能）をベースに、ファジー制御をインストールして用いている。本機とパソコンとのプロセスデータの入出力はシーケンサを介して行い、本ソフトウェアにはデータロギング機能により記録されたデータを効率よく解析、評価するためのデータ解析ツールも用意されている。Fig. 7にこの自動運転システム機能の概要を示す。

実際の造粒操作においては、例えば流動化風量や、ガス温度、材料水分、円盤回転数などの造粒機側の操作因子を、PID 定値制御や PID プログラム制御を行って自動化することも可能であるが、中でも、流動状態を規制する流動化風量の制御については、従来流動状態を定量できる適当なオンラインセンサと手法がなかったために原料の流動

状態に合わせて適当な目標値を定めて定値制御を行ったり、あるいは造粒の進行に応じて風量変化をパターン化できるものは操作を単純化するためにプログラム制御を行っていたが、これらはプロセス外乱や状況の変化に対応することができないため、より精度ならびに安定性の高い粉体処理については、上述の最近開発されたA E波強度測定センサーの利用が有用となってくる。その際、従来の PID 制御を用いて風量、温度、水分、回転数等の因子を個々に制御するだけでは、因子間の相互作用が強いために全体として安定した効率的な運転ができない場合が生じる。そこで上述の考え方にに基づき、顆粒体の成長に影響を及ぼす作用因子を顆粒体水分、粒子群の運動エネルギー、ならびに粒子への熱エネルギーに分けて、これらを組み合わせた粒度指標参考指数を用いてファジー制御を取り入れた造粒のコントロールを行った。

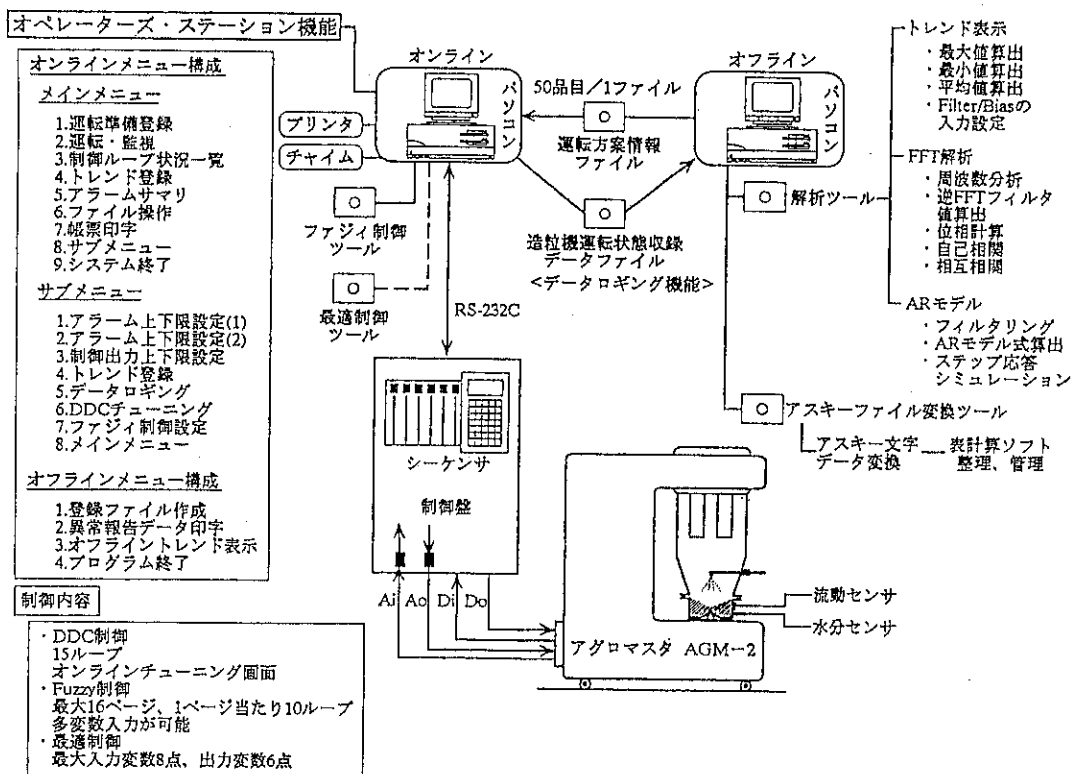


Fig. 7 アグロマスタ自動運転支援統合システムの構成と機能

6.1 顆粒体水分の制御

顆粒体水分の制御についてはポンプでのバインダ液体の添加量のコントロールを行っているが、噴霧液滴径が変化しないように液流量は一定として供給のON-OFF動作のタイミングをファジー推論し、制御している。Fig. 8は原料平均径130 μm のコーンスープ材料をこの制御システムを用いて造粒した結果の一例で、造粒工程期間半ばより一定した顆粒体水分が維持されている。この水分制御においては目標値との偏差だけでなく、水分自体の変化度にメンバーシップ関数を定義してポンプのファジー推論を行っているためより安定した制御が実現されている¹¹⁾。

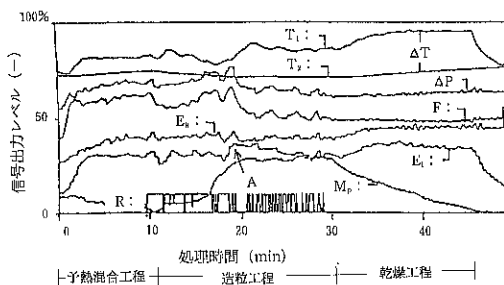


Fig. 8 混合・造粒・乾燥プロセスにおけるファジー制御結果の一例
(M_R : 顆粒体水分, E_K : 運動エネルギー指数, E_T : 熱エネルギー指数, T_1 : 入口温度, T_2 : 出口温度, ΔT : ガス温度差, ΔP : 層内圧力損失, F : ガス流量)

6.2 運動エネルギーの制御

顆粒体の運動エネルギーに対応する因子としては、上述のA E波強度と共に、流動状態の指標となる層内の圧力損失 ΔP の値を用いている。さらに予備実験によるとこの層内圧力損失はA E波強度と同様に顆粒体水分の直接的な影響を受けるために、これらの関係を考慮した形で運動エネルギーが一定に制御されるようにA E波の目標値をファジー推論し、流動化風量を制御している。

6.3 熱エネルギーの制御

熱エネルギーについては、水分の蒸発速度 W に比例する流動風量 F とガスの出入口の温度差 ΔT との積が一定になるようにガスの入口温度をファジー推論し、電気ヒータを動作させてこれを制御

している。この時、顆粒体水分の変化も考慮し、これがオーバーシュートしないような工夫がなされている。

6.4 ファジー制御の効果

以上のような制御手法を用いて、造粒に影響を及ぼす、相互作用の強い作用因子が適切に目標値に制御され、これらのバランスを示す粒度指標参考指数に応じた粒度の顆粒を再現性よく製造できることが明らかになった。

Fig. 8をみると流動化風量は液添直後に、顆粒の生成が初まり、それに伴って原料の流動性が改善されるため、一旦低下の傾向を示す。その後、顆粒体水分が増大して顆粒が成長すると共に増大する傾向を示すが、顆粒体水分が一定となり安定した顆粒が生成されて顆粒の圧密化が進行するに従って風量は低下の傾向を示す様になる。

従来の造粒操作では液添開始後、ブロッキング等のトラブルを防ぐために高風量の設定になりやすかったが、本システムを用いることにより、比較的低風量で安定した流動化状態を維持できるので、生成顆粒の粉碎や微粉の生成によるバッグフィルタへの負荷が減少し、その結果造粒速度が速くなり、Fig. 9に示すように微粉の少ないシャープな粒度を持つ顆粒体が形成されている。

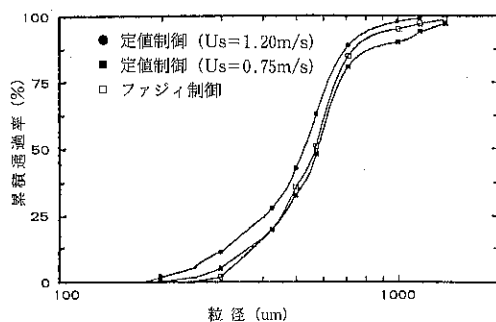


Fig. 9 定値制御とファジー制御による製品粒度分布の比較例

7. おわりに

流動乾燥造粒操作は状態の変化に応じた多変数操作が要求される非定常システムであるが、種々のオンライン計測技術を取り入れると共に、造粒機構についての基本的な考え方に基づき、自動運転化が進んできている。このように自動化したラ

ボ機を用いてそれぞれの原料に最適な造粒操作のデータを収集し、これを大型生産機の運転に応用することも可能である。

この造粒操作も含めて粉体特性のオンライン計測についてはまだ残されている課題も多いが、粉体プロセスの高度化や省力化へのニーズに応じて今後益々この方向での技術展開の重要性が増していくものと思われる。

参 考 文 献

- 1) 寺下敬次郎, 綿野 哲, 宮南 啓: 粉体工学会誌, **28**, 388 (1991)
- 2) 綿野 哲, 平成4年度第2回造粒分科会技術討論会(1993年5月, 静岡)要旨集, p.28
- 3) 綿野 哲, 宮南 啓, 伊藤義弘, 川上 登: 第10回製剤と粒子設計シンポジウム講演要旨集(1993), p.129

- 4) 井上速男: 第10回製剤と粒子設計シンポジウム講演要旨集(1993), p.111
- 5) 辻本広行, 横山豊和, 井上義之, 祝原栄治, 笠松孝幸, 桑野勢起, 関口 勲: 粉体工学会1993年度秋期研究発表会講演要旨集, p. 6
- 6) 特開平7-68149
- 7) 藤村 啓: センサ技術, **13** (5), 31 (1993)
- 8) 梶谷郁雄: 第111回ニューセラミックス懇話会・第91回センシング技術応用研究会合同研究回(平成6年4月19日)資料
- 9) 辻本広行, 伊藤顕信, 横山豊和, 梶谷郁雄, 森重 潔: 第11回製剤と粒子設計シンポジウム講演要旨集, P.22 (1994)
- 10) 辻本広行, 横山豊和, 関口 勲: 第4回シンポジウム 粉体材料の流動層プロセッシング要旨集, P.38 (1994)
- 11) 特開平7-246327

特許一言メモ No. 150

英語で特許出願が可能

'96年1月1日から英語による特許出願制度がスタートする。

これは、今回の特許法改正により制定されたもので、知的所有権交渉や日米包括経済協議などでの意見を反映し、国際調和の一環ともなるもので、これによって外国からの特許出願の手続きが緩和されそうである。

この英語出願では、英語の明細書の提出日が特許出願日となり、明細の翻訳を出願日から2カ月以内に行うこととされ、2カ月以内に翻訳文が提出されないと出願は取り下げられたことになる。また、翻訳の誤訳については訂正も可能となる。

(特許室)

メカノフュージョンの溶射用 複合材料作製への応用

近藤 光* 横山 豊和*
Akira Kondo Toyokazu Yokoyama

メカノフュージョンは機械的粒子複合化手法として様々な分野でその応用研究が進められているが、ここではその一例として、溶射用複合材料への応用を検討した研究結果を紹介する。現在、メカノフュージョンについては当研究所以外に、日本の大学等いくつかの研究機関ならびに米国の2、3の大学で共同的な研究が行なわれている。今回紹介する2つの研究報告はいずれもニューヨーク市立大学で行われたもので、1つはメカノフュージョンによりいくつかの異なるパターンの複合粒子を作製した例であり、他の1つは金属/セラミックス複合粒子を作製しその溶射特性を評価したものである。

文献 1

真空プラズマ溶射されたメカノフュージョン Ni-Al 複合粒子とその金属間化合物

著者：Z. J. Chen, H. Herman, and R. Tiwari**
：C. C. Huang and R. Cohen***

概 要

ニッケルアルミニウムの原料粉末を新しい形式の機械的粉体処理合成法であるメカノフュージョンプロセスによって調製した。メカノフュージョンは化学的に単一あるいは複合した粒子を球形にする作用をもっている。また、このプロセスで加工した粉末を真空プラズマ溶射して高密度な皮膜を生成することができた。この報告では様々な複合粉末構造とその溶射皮膜について議論されている。

る。

1. はじめに

複合原料粉末は、一つ又は全部の成分がプロセス中に溶融した複合皮膜を得るためか、又は Ni-Al のような発熱性物質のプラズマ溶射に用いられる。また、ある活性な粒子が一つの物質で覆われ、溶射プロセス中保護されているというような場合もある。

複合粒子の作製には電気メッキ、接着剤、焼結、機械的複合化を含めていくつかの方法がある¹⁾。メカニカルアロイングも広く研究されており、ある範囲では複合粒子の作製に用いられている。従来の機械的作用による複合化から新しく生まれたのがメカノフュージョン (MF) であり、この機械的エネルギーによって均質なものから微細な層構造を持つ複合化物まで様々な微構造をつくることができる。加えて、メカノフュージョンは粒度分布を調整しながら粉末を球形化することができる。この技術によって粉末は激しく混合され、圧縮、攪拌、摩擦剪断作用を受ける。この研究ではニッケルとアルミニウム元素の混合物をメカノフュージョン処理し、その様々な複合粉末の微構造

* ホソカワミクロン(株) 技術本部 粉体工学研究所
(〒573 枚方市招提田近1-9)

** ニューヨーク州立大学溶射研究所
(米国ニューヨーク州、ストニーブルック)

***ミクロンパウダーシステムズ
(米国ニュージャージー州、サミット)

を調べた。

この研究の第2部ではメカノフュージョンによって処理されたNi-Al複合粉末と準合金化されたNiAlを真空プラズマ溶射し、生成した微構造の特性を調べた。真空プラズマ溶射VPSは保護膜と分厚くて緻密な酸化物を含まないニッケルアルミのバルク体を作製するために用いられた。溶射皮膜の微構造は溶射条件、化学組成、原料粉末の特性に影響される。

2. メカノフュージョンプロセス

メカノフュージョン装置の2方向からの概略図はFig. 1に示す通りで、回転する浅い円筒の容器の中に粉末と粉碎媒体、固定された半円柱形のインナーピースとスクレーパがある。インナーピースと容器内壁との隙間は調整可能である。

運転状態では、容器が回転することにより粉体は壁面に押し付けられ、動力学的に容器とインナーピースの間の隙間で圧縮される。処理中粉体は激しく混合され、圧縮と撹拌、摩擦剪断作用を受ける。このようにして熱-機械的エネルギーが生じ、粉体特性や処理条件により様々な効果が得ら

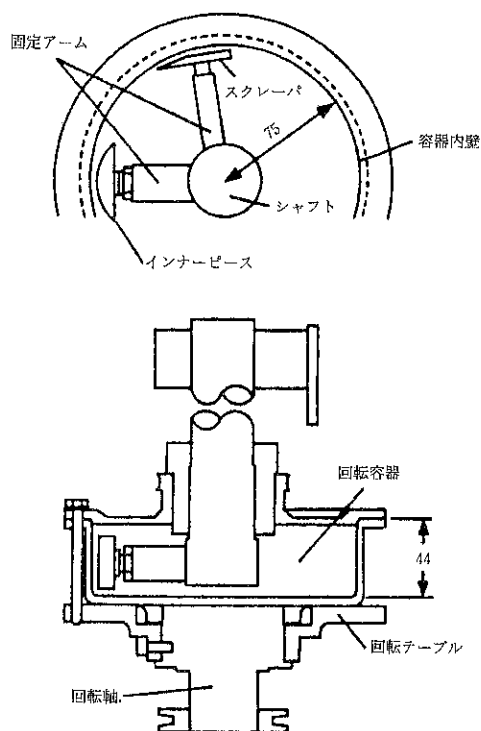


Fig. 1 メカノフュージョン装置の模式図

れる。粒子は複雑なローリング作用により球形化されると共に微細化される。メカノフュージョンの主な操作因子は処理時間と回転速度である。加えて処理中の雰囲気と温度の制御が可能である。

複合粒子の場合、微小粒子が核粒子に付着するか、あるいは2種の異なる粒子が凝集する形をとる。こうして均質に混ぜられた複合粒子が、バインダーを用いることなく、したがってコンタミネーションなしに作製される。個々の粒子は良く結合しており、それゆえ複合粒子内の異種の成分がプラズマ溶射中でも密に接触している。

3. 実験

4つのタイプの粉体がメカノフュージョン処理された。うち3つはニッケルとアルミニウムの混合物であり、4番目は準合金化されたNiAl粉末である。ニッケルアルミ粉末の試料コードはNAで最初の2つの数字がニッケルの原子基準配合率を表し、次の2つの数字が処理時間の設定値を表す。

(i) NA5115: ニッケル51%の粉末を、粉碎媒体としてのジルコニアボール1mmφとともに15時間メカノフュージョン処理した。

(ii) NA4810: ニッケル48%でNA5115と同じ組成であるが粒子径とメカノフュージョン処理条件が異なる。

(iii) NA3210: メカノフュージョン処理の出発粉末はミクロンオーダのニッケルとアルミニウム粉末である。NA3210とNA4810は最初270rpmの速度で15分間混合され、その後Table 1にある条件でメカノフュージョン処理された。

(iv) NA5020: これは等量の組成で準合金化されたNiAlである。原料粉体は44~140μmのサイズで不定形である。これを2000rpmの速度で20minメカノフュージョン処理した後、真空プラズマ溶射した。

Table 1に出発原料についての試料組成、粒径、メカノフュージョン処理条件をまとめて示す。この報告では粒径は特に断らなければ平均径である。粒子径はレーザー回折散乱法(Cilas715)を用いて測定した。

真空プラズマ溶射は内部に粉体導入管をもつPT-F4Vプラズマガンを用いてプラズマテクニ

Table 1 サンプル名称, 粉末特性および MF 処理条件

試料	組成	MF 処理原料の粒径 (μm)			MF 処理条件	
	at % Ni	NiAl	Ni	Al	時間 (min)	回転数 (rpm)
NA5115	51	—	7	30	15 (hours)	200-220
NA4810	48	—	82	19	10	1500
NA3210	32	—	1.9	5	10	2000
NA5020	50	44-150	—	—	20	2000

Table 2 溶射条件

電流 (Amps)	600
電圧 (Volts)	63
アルゴンガス流量 (SLPM)	50
水素ガス流量 (SLPM)	8.5
キャリアーガス (Ar) 流量 (SLPM)	3
真空チャンパー内圧 (mbar)	60
溶射距離 (cm)	30

ック VPS 装置で Table 2 にある条件で行われた。原料粉末は鋼板上に溶射された。

CuK α 線を用いた X 線回折により粉末と皮膜の両方の相の同定を行なった。光学的金属顕微鏡と SEM 分析も行われた。エネルギー分散型分光分析 (EDS) が元素の分布の測定に用いられた。微小硬度測定はビッカース硬度計を用いて研磨された断面に対して負荷 500g, 15 秒の条件で行われた。

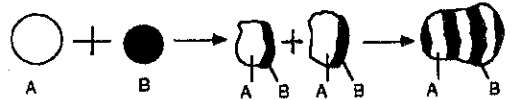
4. 結果と考察

メカノフュージョンによって様々な複合粉体構造を得ることができる。これらはそれぞれ Fig. 2, 3, 4 に示すようにラメラ, 被覆型, 凝集構造である。

Fig. 2 (a) はニッケル粉末 ($7\mu\text{m}$) とアルミニウム粉末 ($30\mu\text{m}$) を粉碎媒体としてジルコニアボールを用いて 200-220rpm で 15 時間メカノフュージョン処理して得られたラメラ構造を示す。メカノフュージョン処理により引き延ばされたアルミニウムとニッケル粒子が容器壁面に押し付けられたり, ジルコニアボールによって潰されたりして圧着された Ni-Al 粒子がつくられる。15 時間という長い処理時間の結果, これらの圧着粒子の合体が起こっている。こうして Fig. 2 (b) に模式図を示す



a

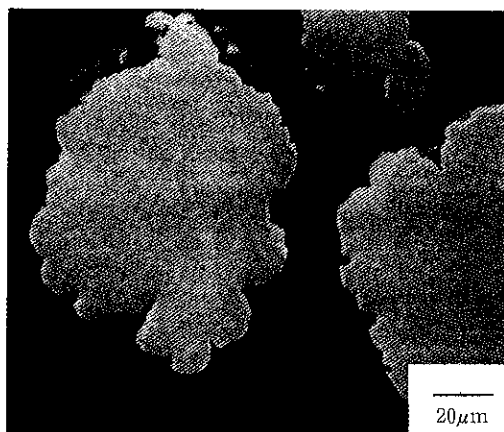


b

Fig. 2 (a) NA5115 粉末の断面 SEM 像。
ジルコニア媒体で 15 時間メカノフュージョン処理された Ni-Al 複合粉末により形成されたラメラ構造。
(b) ラメラ構造形成過程の模式図。

ように, 粒径の増大を伴って, ラメラ構造が形成される。

Fig. 3 (a) に示すように被覆型複合粒子構造は大きい粒子径 (ニッケル $82\mu\text{m}$, アルミニウム $19\mu\text{m}$) と Ni:Al の大きな粒径比 (82:19) によってできる。前述のように粉体に働く力と粒子の局所的な温度は回転速度に比例する。それゆえメカノフュージョン処理の回転数が比較的大きな場合 (1500rpm) では予備混合後 10 分という短い処理時間でニッケル粒子表面にアルミニウム粒子が被



a

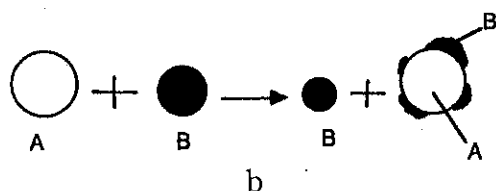
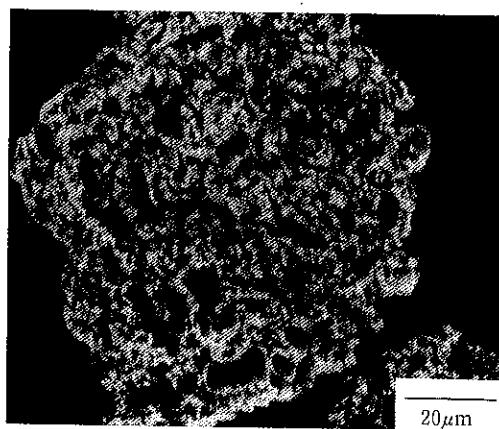


Fig. 3 (a) NA4810粉末の断面 SEM 像。
ニッケル(明)とアルミニウム(暗)粉末
のメカノフュージョン処理によってつ
くられた被覆型構造。
(b)被覆型構造形成過程の模式図。

覆するために十分なエネルギーが与えられる
(Fig. 3(b)参照)。

Fig. 4(a)はニッケル粉末(1.9μm)とアルミニウム粉末(5μm)を270rpmの速度で15分間予備混合し、その後2000rpmで10分間メカノフュージョン処理して得られた凝集構造を示す。この場合初期の低速でのメカノフュージョン処理はニッケルとアルミニウム粉末の均一な混合物をつくる。容器回転数が上がると局所的な温度と粒子に働く力も増大する。こうしてニッケル粒子は軟らかいアルミニウム粒子上に機械的に埋め込まれたり、物理的に付着したりする。さらに処理を続けるとこれらの粒子の固結が起こり、凝集構造が形成される。凝集構造の形成過程は Fig. 4(b)に模式的に示されている。凝集構造の複合粒子をつくるメカニズムは(13)の文献に提案されている。Fig. 5のX線解析から分かるように金属間化合物の相形成は見られないことは注目すべき点である。

準合金化された粗粒の NiAl 粉 (NA5020) のメ



a

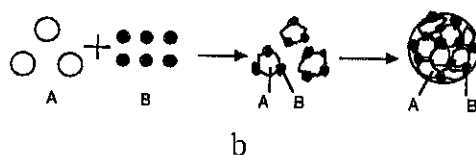


Fig. 4 (a) NA3210粉末断面の SEM 像。
ミクロンサイズの Ni-Al 複合粉末を
2000rpm の高速回転でメカノフュー
ジョン処理することによりできた凝集
構造。
(b)凝集構造形成過程の模式図。

カノフュージョン処理の場合、球形化と共に粒径の減少が観察された。このようなメカノフュージョン効果は、NiAl 合金粉が不定形であり、かつ延性に乏しいことによって得られると考えられる。

こうして複合粒子構造と粒子形態は原料粉体の物理特性、すなわち粒子径、粒径比ならびに機械特性によって影響を受ける。また、メカノフュージョン処理の処理時間や、回転数のような条件因子もまた粉体の構造と形態に重要な影響を及ぼす。

丹野⁽¹⁴⁾は SUS316L (34μm) と窒化珪素 (0.3 μm) を用いて中間の回転速度 (約1500rpm) での1時間のメカノフュージョン処理によって被覆型の複合粒子を得ている。非常に大きな粒子径比は被覆型複合粒子の形成に重要な要因であると思われる。

Ni-Al 系の研究によると、メカノフュージョンによってつくられた複合粉末が異なった構造を持つ原因は次のように説明される。メカノフュージ

Table 3 MF 処理で形成された各種の複合粉体構造

構成粒子の粒径 または粒径比	回転速度	処理時間	粒子構造
微粒子 ($\leq 10\mu\text{m}$)	高 (2000rpm)	短時間 (≤ 1 hour)	凝集体
中粒子 (20-40 μm)	低 ($\leq 1000\text{rpm}$)	かなり長時間 ($\geq 10\text{hours}$)	ラメラ構造
粒径比 ($\sim 4:1$)	高 低	短時間 長時間(hours)	被覆型 被覆型

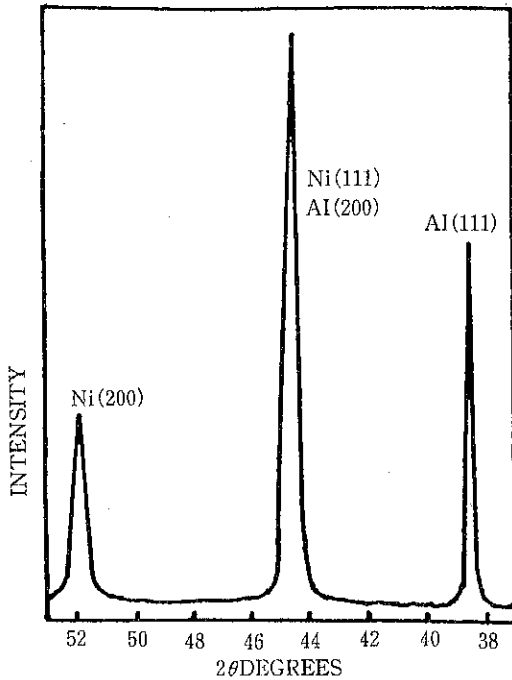


Fig. 5 メカノフュージョン処理された Ni-Al 複合粉末 NA3210 の X 線回折パターン. 金属間化合物相の形成がないことを示している.

ヨン処理によって小さい粒子はより大きい核粒子上に付着する傾向がある. それゆえ Fig. 3(b) のような被覆構造はラメラ構造や凝集構造, 殻構造の形成への第 1 段階であると考えられる. Table 3 に概略を示すように, 構成する粒子の粒径や, 処理時間, 回転速度を変えて任意の複合構造をつくることができる.

メカノフュージョン処理された合金粉 NA5020 を真空プラズマ溶射することにより Fig. 6 に示すように緻密で均一な皮膜が形成された. X 線分

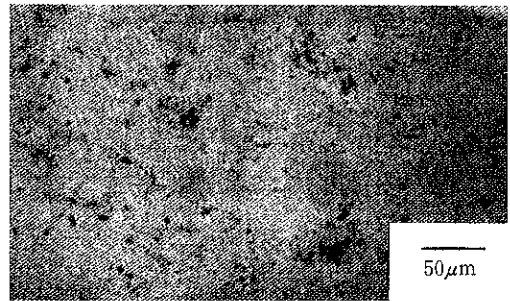


Fig. 6 NiAl 合金粉を MF 処理した粉末の VPS 溶射皮膜の SEM 像

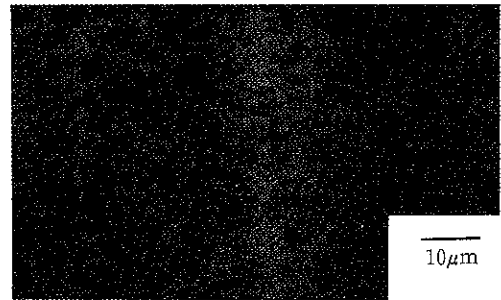


Fig. 7 NA3210 を溶射した皮膜の光学顕微鏡写真 [メカノフュージョン処理した NiAl 複合粉末を用いた VPS により均質な溶射皮膜が得られている.]

析により粉末と VPS 皮膜とで相に変化がないことが判明した. VPS 溶射された NiAl の微小硬度 (345kg/mm^2) は Westbrook による報告¹⁵⁾と同程度である.

凝集粉末 NA3210 の真空プラズマ溶射により Fig. 7 の均質な構造が形成される. X 線分析では Fig. 8 のように溶射皮膜中には Ni_2Al_3 の相のみであることが分かった. 金属間化合物はメカノフュージョンプロセスでは形成されていないけれど

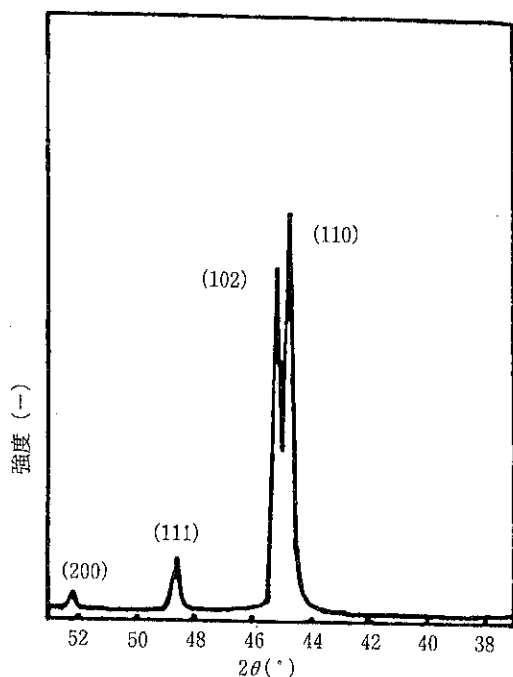


Fig. 8 NA3210の溶射皮膜のX線回折パターン. 存在する金属間化合物相は Ni_2Al_3 のみである.

も、メカノフュージョン処理によって凝集粒子中の構成元素粒子は均一な分布をもつようになる。これはハンドリング中と次の真空プラズマ溶射中の粉末の偏析を妨げ、均質なVPS皮膜構造の生成につながる。さらにメカノフュージョン処理はニッケルとアルミニウムの発熱反応を促進する微粒子間の密な接触をも生み出す。それゆえ単一の金属間化合物 Ni_2Al_3 相が形成される。現在、メカノフュージョン粉末を用いたVPS皮膜の機械的性質についての研究が進められている。

溶射の分野におけるメカノフュージョンの利用は単に金属-金属の粉末原料の作製のためだけではないということを指摘しておくことは重要である。むしろこの研究で得られた結果は、メカノフュージョンが金属や金属間化合物、セラミックスの凝集粒子の製造に有望な技術であることを示唆している。実際にメカノフュージョンは高分子/金属、高分子/セラミックスの複合粉末の作製にうまく応用されている²⁾。

5. 結 論

メカノフュージョンは色々な複合粒子構造をつくる。複合粒子の異なった微構造を生成するメカニズムは出発原料の粉末特性とメカノフュージョンの処理条件による。メカノフュージョンは粉体の形状の変化をも起こし、これがプラズマ溶射での粉体供給を円滑にする。メカノフュージョン処理したニッケルアルミニウム複合粉末を用いた真空プラズマ溶射によって単相の金属間化合物が得られている。メカノフュージョンは溶射用の複合粒子原料粉末を製造するためにも実用的な技術である。

REFERENCES

- 1) E. J. Kubel Jr., Adv. Mat. & Proc., 12, 24-32 (1990).
- 2) T. Yokoyama, K. Urayama, M. Naito, M. Kato and T. Yokoyama, KONA No.5, 59-68 (1987).
- 3) H. Herman, Scientific American, 256, 112-117, Sept. (1988).
- 4) S. Sampath, R. Tiwari, B. Gudmunds-son and H. Herman, Scripta Met., Vol.25, No. 6, 1425-1430 (1991).
- 5) J. M. Houben, Jr and J. H. Zaat, Proc. 7th Int. Metal Spraying Conf., London, 77-88, 296-303 (1973).
- 6) O. Knotek and E. Lugscheider, Proc. 8th Int. Therm. Spraying Conf., Miami, 244-251 (1976).
- 7) S. Kozerski, 11th Int. Therm. Spraying Conf., Montreal, 845-852 (1986).
- 8) S. Sampath, G. A. Bancke, H. Herman and S. Rangaswamy, Surf. Eng., Vol. 5, No.4, 293-298 (1989).
- 9) M. Alonso, M. Satoh and K. Miyunami, KONA, No. 7, 97-105 (1989).
- 10) L. Hixon and J. Van Cleef, R & D Magazine, 60-63 April (1988).
- 11) T. Yokoyama, K. Urayama, M. Kato, H. Herman and Z. Chen, Proc. of Second World Congress Particle Tech., Kyoto,

Japan, 591-598 Sept. (1990).

- 12) V. Boldyrev, Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 19B, edited by H. Herman, Academic Press, Inc., New York and London, 185-221 (1983).
- 13) H. Herman and Z. J. Chen, C. C. Huang and R. Cohen, J. of Thermal Spray Technology, Vol. 1, No. 1 (1992) (To Be Published).
- 14) K. Tanno, KONA, No. 8, 74-82 (1990).
- 15) J. H. Westbrook, J. Electrochem. Soc., Vol. 103, No. 1, 54-63, (1956).

文献 2

メカノフュージョン処理された金属-炭化物-酸化物溶射用サーメット粉末

著者：S. Usmani, Z. J. Chen, C. C. Berndt, H. Herman*
D. Bernard**
O. Yokota*** A. Grimaud, P. Fauchais****

概 要

メカノフュージョンプロセスは2つ以上の物質間のメカノケミカル反応によって異なった機械的特性を持つ新しい粉末材料を創り出すことができる。この研究では苛酷な環境（高温など）で優れた耐摩耗性をもつ皮膜をつくることのできる溶射粉末を作製することを目的として異なった様々な種類の出発材料が組み合わされた。セラミックス含有率の異なるNiCrAlY-TiC-ZrO₂とNiAl-TiC-ZrO₂粉末の組が溶射され、生成した皮膜の微構造、微小硬さ、耐摩耗及び耐熱衝撃性が評価された。本研究の主な目的は溶射用サーメット粉末の生産のためのメカノフュージョンの評価である。

工業的に応用するためには、材料は往々にして強度の要求を満たすように選定される。その材料は摩滅抵抗、腐食抵抗、アブレーション抵抗、断熱

性、電気伝導度等の表面特性を満足していない場合もある。特定の表面特性を与えるために溶射が用いられる。金属、セラミックス及び複合皮膜の中で複合材料は、材料の問題が切迫している航空宇宙や原子力の分野での応用のようなハイテク工業環境においてより大きな重要性をもっている¹⁾。

それにもかかわらず、炭化物、サーメット及びNiAl-Al₂O₃とNiFe-TiB₂のような粉末を除いて有用なサーメット粉末は多くない。こうして溶射業者は複合皮膜を作るために混合粉を用いる必要がある。今回の工程では溶射用の複合（サーメット）粉末はセラミックス強化型金属マトリックス複合皮膜をつくる目的で製造された。メカノフュージョン処理を用いると多くの種類の金属-セラミックス複合化組成を迅速に評価することが可能になる。

この研究の第一の目標は金属（NiAlまたはNiCrAl）とセラミックス粉（ZrO₂-7wt%Y₂O₃とTiC）を混合し、金属粒子の周りがセラミックスによって囲まれた断熱な溶射用粉末を得ることである。特にTiCとZrO₂の層で金属粒子を覆うことが目標になっていた。この場合、酸化物は溶射中にTiCからの脱炭しないように保護し、金属を酸化から守る。

我々の目標は、NiAl又はNiCrAl-TiC-ZrO₂の溶射によって優れた熱伝抵抗（ZrO₂の効用）、熱衝撃抵抗（金属-セラミックス複合構造の効用）、摩滅（アブレーション）抵抗（複合構造中のTiC粒子の効用）と最後に基板の酸化や腐食に対する抵抗と機械的衝撃に抵抗する能力（金属合金の効用）をもつ皮膜を得ることである。さらに以前に述べた構造の溶射のために特殊なNiまたはAl合金-TiC-ZrO₂複合粉を作ることが必要であることは、これら全ての粉末を同時に溶射することが困難なことから説明される。例えば2つの異なる材料を溶射することは、その仕事が操作的に困難であったりまたは適当な微構造を示す適当な皮膜を得ることについての研究的観点からみてあまりにも複雑である。

1. 複合構造とメカノフュージョン

複合材料は少なくとも2つの成分を含み、それ

* ニューヨーク州立大学溶射研究所（米国）

** ETAS（フランス）

*** 日本大学

**** リモゲス大学（フランス）

ぞれの成分が新しく合成された材料に付加価値を与え、一方では欠点を補う。結果として、複合材料はしばしばその構成要素のどれよりもより役立つものになる。金属マトリックス複合材料の場合では、構造はマトリックスとして考えられる金属材料の中にファイヤ、あるいは繊維、ウiskアー、微粒子の組み合わせで構築される材料として定義される。粒子の強化能力は、より高い負荷伝達能力をもつ長短の繊維や薄片、ウiskアーのような強化材の強化能力よりも低い。粒子強化型金属マトリックス材料は産業上特に興味深い。繊維やウiskアー強化型金属マトリックス複合材料とは違って、それらは多くの従来の金属加工製造プロセスで使用でき、安価である。

異なった技術がセラミックス強化型金属皮膜(CMC)の製造に用いられている。第1の狙いは金属とセラミックスを十分な接合強度を持つように混合すること、ならびにコンタミネーション(気体、含有物)を最小限に抑えつつ、マトリックス内に均一にセラミックス粒子を分散させることである。溶射は非常に応用分野の広いプロセスであり、耐摩耗のための金属炭化物、ホウ化物、酸化物を用いた基板の被覆、熱遮蔽皮膜と耐熱衝撃のための安定化ジルコニアを用いた超合金の被覆に広く使用されている。ほとんどの金属炭化物サーメットとわずかな例外を除いて、溶射されたCMCは同時に溶射される異なった粉末からつくられる。金属とセラミック粉末は異なった熱特性を持つため、混合粉末の溶射、1つのY型導入管を用いた溶射、2つの導入管を用いた溶射、2つのプラズマガンを用いた溶射等のどの技術を用いても溶射条件を最適化することは困難である³⁾⁴⁾⁵⁾。

メカノフュージョン(MF)プロセスはいくつかの種類の粒子を用いて機械的に複合粒子を調製する技術である。MF処理の後、異なった粒子表面に働く強い機械的作用力のために新しい物理的特性を持つ新しい粒子材料がメカノケミカル表面融合⁶⁾と呼ばれるプロセスによって創り出される。

メカノフュージョンはもともと強い圧縮力の下での摩擦に基づいた超微粉碎機として開発された⁷⁾。MF装置はある決まった量の粉体が供給される円筒容器からなっている。固定された半円柱

形のインナーピースと固定されたブレードが容器内壁に対して設置されている。湾曲したインナーピースと容器の内壁との隙間とスクレーパと容器内壁との隙間は調整可能である。処理中、容器は高速で回転する。粒子は回転によって発生する遠心力によって容器内面に強く押し付けられ、さらに容器壁面とインナーピースの間で動力学的に圧縮される。粉体はこのようにして激しく混合され、圧縮、摩擦剪断作用を受ける。その結果熱-機械的エネルギーが発生し、出発原料特性と処理条件に依存する粉体への様々な効果が生じる。

主なMF操作因子は処理時間と回転速度である。加えて、処理中の雰囲気と温度の制御が可能である。複雑なローリング運動によって粒子径を小さくしたり、粒子の球形化が行える⁸⁾。

異なった粒径をもつ2つの材料を用いた複合粒子の調製の場合、一般的に大きい粒子はホストと呼ばれる核粒子となり、小さい粒子はゲストと呼ばれる表面層を形成する。均質に混合された複合粉体がバインダーなしで、即ち不純物の混入を除外してつくられる。但し容器材料からコンタミネーションが起こる可能性はある。この場合、必要ならば溶射原料はMF処理の終りに洗浄される。個々の粒子は十分に結合しており、ゆえに溶射の間複合粉体中の異なった成分は密に接触している。

MF粉体は溶射産業ではまだほとんど生産されていない。Ni-Al複合粉のみが研究され、溶射のためのNi-Al複合粒子がメカノフュージョンによって生産可能であることが示されている⁹⁾¹⁰⁾。これらの粉体を用いた空気プラズマ溶射(APS)皮膜の微構造、硬さ、密着力、ならびに耐摩耗特性は市販の粉体を用いて得られた皮膜のそれとほぼ同等であることがわかった。真空プラズマ溶射に適した金属間化合物がNiとAl粉末のメカノフュージョン処理によって得られた。さらに結果としてできた球形粉末は良い流動性を示す。

メカノフュージョンは非常に小さい粒子の複合粉体をつくるのに用いられてきた。例えば横山¹¹⁾はポリメチルメタクリレート(PMMA) 5 μm + TiO_2 0.015 μm , ポリスチレン樹脂(PS) 10 μm + カーボンブラック, PS 10 μm + PMMA 0.5 μm ,

Table 1 メカノフュージョン研究に用いた粉末

粉 末	ブランド名	平均径(μm)
Ni-5%Al	Metco 450NS(US)	-90+45
Ni-20%Cr-6%Al	Metco 443NS	-90+45
ZrO ₂ -7%Y ₂ O ₃	MEL(GB)	-3+1
TiC	CEREX(F)	1

Table 2 メカノフュージョン処理サーメット粉末について用いたAPS条件

溶射条件	APS (1)	APS (2)	APS (3)	APS (4)	APS (5)
プラズマ溶射ガン*	M	M	M	M	H
ノズル径 (mm)	7	7	7	7	7
電流 (amps)	450	600	350	500	500
電圧 (volts)	65	65	65	65	70
アルゴンガス流量(SLPM)	70	70	70	70	45
水素ガス流量 (SLPM)	15	15	15	15	8
溶射距離 (cm)	10	10	10	10	10

*Mはメテコ3MB/GH, HはLimogesの内製トーチを表す

SiO₂ 1 μm +TiO₂0.015 μm , PMMA 5 μm +フッ素樹脂 (PTFE) 0.1 μm などの系を研究している。いずれの場合も、細かい方の粒子が粗い方の粒子を覆っている。

2. 材料と装置

粉体の作製に使用したMF装置はホソカワミクロンロングミルモデルAM-15Fで内径15cm, 深さ2.5cmの容器を持ち, 1回に0.2から0.5kgの材料を処理できる。出発粉末の特性をTable 1に示す。

製造された粉末は3MBメテコプラズマガンをを用いて(Stony Brook研究所において)APS処理されたり,あるいは内製のトーチによって(参考文献¹¹⁾),Limogesプラズマ溶射研究所において)処理された。ある粉末を溶射するためには高速酸化炎ガンをを用いた。APSとHVOP溶射条件をTable 2と3にまとめた。

粉末は光学(OM)または走査型電子顕微鏡(SEM),元素分布を分析するためのエネルギー

Table 3 HVOF溶射条件(NiCrAl-11%TiC-16%ZrO₂の材料にのみ使用)

HVOF溶射条件	Values
HVOF溶射ガン	JetKote tm
酸素ガス圧 (psi)	75
燃料ガス圧 (psi)	60
窒素ガス圧 (psi)	65
窒素ガス流量 (SLPM)	40
供給機回転速度	5
溶射距離 (mm)	20-23

分散型スペクトル分析(EDS)によって解析された。溶射皮膜は微構造,析出物の研磨された断面での負荷500g,15秒の条件で行われたピッカース微小硬度測定,CuK α 線を用いたX線回折による相分布,スラリー摩耗試験,ならびに熱衝撃測定の項目について評価された。

スラリー摩耗測定装置は改造された垂直ドリルプレスから成っている。試料ホルダーは水平な1対の棒からつくられており,これらはスクリュー

とともに固定され、水平棒の中間点に取り付けられたシャフトによってドリルプレスの垂直な回転軸に接続されている。10mmの正方形の試料片が水平棒の両端に保持され、垂直軸のまわりに回転する。同じ材料の2つの試料片が32.5Nの負荷で同時に試験された。試料は1mmの幅で2mmの深さの6本の60度間隔の放射状の溝をもつ0.025mm精度で滑らかに磨かれた鋳鉄板に擦りつけられる。それぞれの研磨用スラリーは純度99%の320メッシュアルミナ25gとSAE10W40オイル200mlの混合液である。回転速度は460rpmであった。

熱衝撃試験は溶射した基板を前面開閉式の炉内で2分間加熱し、15°Cの水に落として急冷することにより行われた。基板のサイズは2cm×0.5cm×0.25cm厚で試験温度は700~1000°Cの範囲であった。加熱/冷却のサイクルが繰返され、各サイクルの後試料表面が研磨とOMでの観察により調べられた。この過程は基板上に亀裂が現れるまで続けられた。熱衝撃試験の終りに皮膜の厚さは研磨によって0.35mmに減少した。

3. 実験結果

MFによって調製された粉末の微構造は金属核粒子の周りにTiC、TiCの周りの第2層に安定化ジルコニアが連続的にかつ均一な分布を示している (Fig. 1)。APS処理した皮膜の硬度の値はTable 4にまとめられている。次の項で詳しく述べるようにMF粉末を用いてつくった複合皮膜の挙動とセラミックスと金属の皮膜の挙動を比較するために様々な試験がこれらの皮膜について行われた。

3.1 皮膜の微構造

Fig. 2と3の皮膜の微構造は金属(合金)マトリックス中にセラミックス(TiCまたはZrO₂)の均一な分布を示している。Fig. 3のTiとZrのX線マッピングはこれが確かであることを示す。セラミックスと金属の異なった構成物がプラズマジェットの中で均一に融ける単一な粉末中に合併されるかまたは集合しているために均質化が起きる。結果として混合粉末を溶射した時のようなブ

Table 4 メカノフュージョン処理粉末からつくられた溶射皮膜の微小硬度

粉末の組成と溶射条件*	微小硬度(VHN ₅₀₀)**
NiAl(Metco450NS) APS (1)	190 [150-230]
NiCrAl(Metco443) APS (1)	282 [266-356]
ZrO ₂ -7%Y ₂ O ₃ (Ref. 827-423) (H.C. Stark) APS (2)	359 [266-552]
NiAl-11%TiC-16%ZrO ₂ APS (3)	259 [189-283]
NiAl-11%TiC-16%ZrO ₂ APS (4)	309 [264-327]
NiAl-11%TiC-16%ZrO ₂ HVOF	475 [356-567]
NiAl-6%TiC-11%ZrO ₂ APS (3)	197 [120-213]
NiAl-6%TiC-11%ZrO ₂ APS (4)	210 [155-234]
NiCrAl-23%TiC-30%ZrO ₂ APS (4)	399 [356-458]
NiCrAl-25%TiC-24%ZrO ₂ APS (3)	401 [307-502]
NiCrAl-25%TiC-24%ZrO ₂ APS (4)	414 [330-502]
NiCrAl-22%TiC-33%ZrO ₂ APS (3)	364 [285-438]
NiCrAl-22%TiC-33%ZrO ₂ APS (4)	382 [276-479]

* ZrO₂はイトリア7wt%の部分安定化ジルコニアを参照

** 20回の測定値の平均、ならびに測定値の範囲を示す。

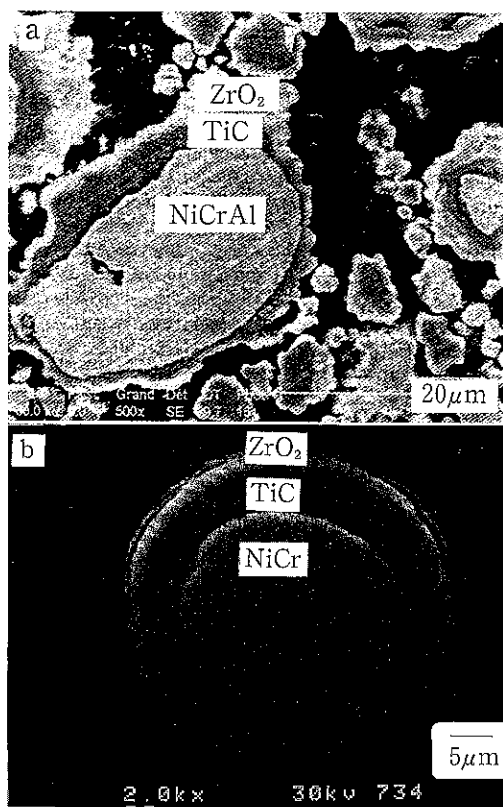


Fig. 1 メカノフュージョンによって作製された溶射用粉末の微構造
(a) NiCrAl-TiC-ZrO₂粉末,
(b) NiCr-TiC-ZrO₂粉末



Fig. 2 NiCrAl-25%TiC-24%ZrO₂, (APS (4))

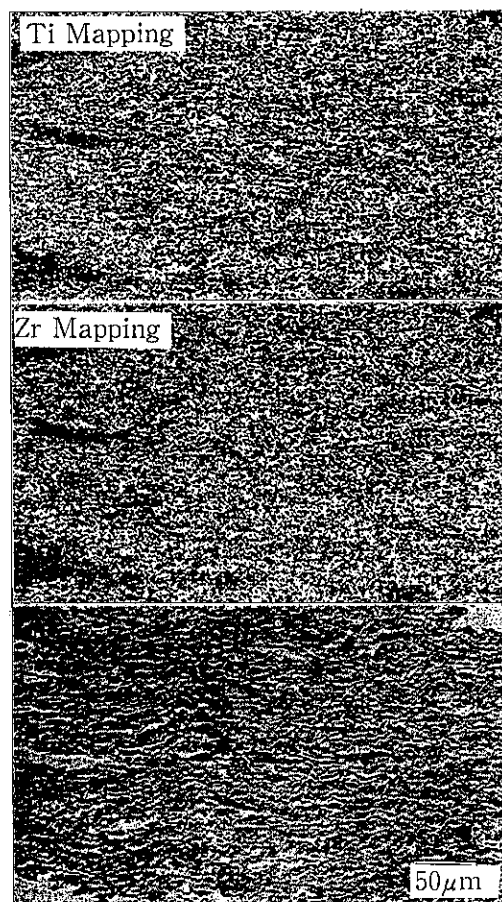


Fig. 3 HVOF プロセスによってつくられた溶射皮膜 NiCrAl-11%TiC-16%ZrO₂

ラズマジェット中での分離が起こらない。

XRD によってジルコニア、チタンカーバイド、ニッケル相が NiAl-6%TiC11%ZrO₂APS 皮膜⁴⁾中に同定された。この2つのセラミックス (TiC と ZrO₂) を含んだ皮膜は局所的により変化の多い (不規則あるいはでこぼこした) 構造を持っている (Fig. 2)。またこの粉末は (最適化されていない固定した溶射条件では) 溶かすことが難しかったようにみられる。金属核粒子と ZrO₂表面の間の TiC 表面層が金属核の溶融を妨げ、溶射皮膜の微構造中にかなりの数の丸い粒子が生じると考えられる。この微構造は一種類のセラミックスを複合化しただけのサーメット粉末の溶射では観察され

ない。

HVOPでの溶射の時は2つのセラミックスを含むサーメット(NiAl-11%TiC-16%ZrO₂)は不規則でこぼこな構造を示さないことは、注目値する。これはスピードが減速される時に金属核粒子が塑性変形することと微細な層状構造が形成されることにより起こる。Fig. 3は全ての異なった構成物NiCrAl, TiC, ZrO₂が非常に微細な層状に良く混合されていることを示している。いくらかの融けなかった金属粒子は大きすぎたために塑性変形しなかったもので、これも皮膜中に存在している。狭い粒度分布を持つ金属粉末を含むサーメット粉末の製造がこれを解決すると期待される。

3.2 微小硬度測定

Table 4は金属の中にセラミックスを複合化することによって微小硬度が増加することを示している。NiAl-6%TiC-11%ZrO₂粉末ではわずかな増加しかみられない：NiAl-11%TiC-16%ZrO₂APS³⁾の析出物の微小硬度はNiAlAPS(1)材料のそれよりわずかに7VHN₅₀₀高いだけである。より高い溶射パワーレベル(APS⁴⁾)は金属構造と複合物との差を20VHN₅₀₀に増加させた。NiAlマトリックス中のセラミックスの割合が増加すると硬度はより高くなる。例えばNiAlでは190VHN₅₀₀であるのに比べて、NiAl-11%TiC-16%ZrO₂APS³⁾のサーメット構造は309VHN₅₀₀である。同じサーメットのHVOP溶射は非常に大きな微小硬度の増大をもたらす。これはHVOP皮膜の微細な微構造によって説明できる。

APS処理したNiCrAl-xwt%, TiC-ywt%, ZrO₂サーメット(xとyはそれぞれTiCとZrO₂の異なった比率)の微小硬度は82~132ピッカースの範囲である。APS(4)の条件よりサーメット粉末中の最適なセラミックスの比率は49%以下であることが分かる。最も高い微小硬度は25%TiC, 24%ZrO₂を含むサーメットで得られた。本研究ではTiCとZrO₂の相対比率の皮膜微小硬度への影響は評価していない。Table 4は高い出力レベルでより強く結合したサーメット皮膜が製造されることを示している。今回の実験では高い出力レベル(条件APS⁴⁾)はジルコニア粉末を溶射するのに

用いた出力レベルよりも低く選定されている。これはより高い出力レベルでは溶射原料の金属核粒子が蒸発する可能性があると考えられたためである。Limogesにおいてわずかに高い出力レベル(35kW)で溶射されたNiCrAl-22%TiC-33%ZrO₂粉末は450VHN₅₀₀の皮膜を形成した(一方、Stony Brookでは32.5kWの出力レベルで382VHN₅₀₀)。

いくつかの複合皮膜の微小硬さがジルコニアの構成皮膜よりも大きいという異例な現象が見られた。これはZrO₂-7%Y₂O₃溶射原料粉末が凝集して焼結されたタイプで、完全に熔融することが困難であり、低い微小硬度値の結果となったと考えると理解できる。

3.3 スラリー摩耗試験

4つの皮膜NiCrAl-25%TiC-24%ZrO₂APS⁴⁾, NiAl-11%TiC-16%ZrO₂APS³⁾, NiAlAPS(1), ZrO₂-7%Y₂O₃APS²⁾をスラリー摩耗試験した結果について耐久テスト時間(分単位)に対する皮膜厚さの減少(ミリ単位)をプロットしてFig. 4に示している。バルクの軟鋼で同じようなテストをした結果を同じ図中に示した。着目すべきことはNiCrAl-25%TiC-24%ZrO₂APS⁴⁾皮膜の特性が最も優れており、軟鋼の特性に匹敵するというのである。全ての金属マトリックス複

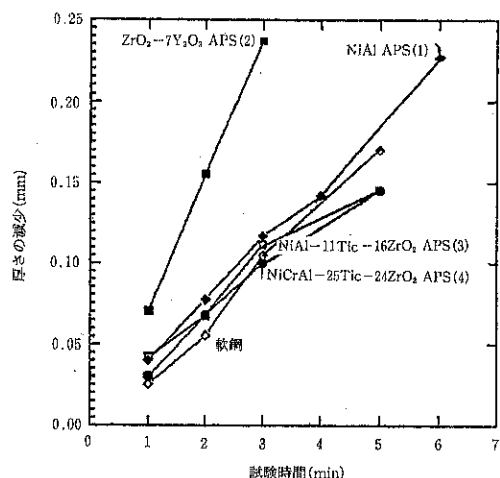


Fig. 4 4つの溶射皮膜とバルク軟鋼のスラリー摩耗特性

合皮膜の特性は部分安定化ジルコニア皮膜のそれよりも優れている。

4 つの皮膜 NiCrAl-25%TiC-24%ZrO₂ APS⁴⁾, NiAlAPS¹⁾, ZrO₂-7%Y₂O₃APS²⁾と軟鋼の走査型電子顕微鏡観察は 3 つの基本的な摩耗メカニズムを示している ((i)軟鋼の可塑的な変形(ii)金属マトリックス複合物の可塑的な変形と粒子の脱離 (Fig. 5 (a), (b)) (iii)ジルコニア皮膜での粒子の脱離 (Fig. 6))。

定量的にこれらの結果は次のように解釈される。摩耗試験中、研磨粒子 (Al₂O₃) との接触によって表面で摩耗が起こるだけでなく、微小なスケールで周期的に負荷が加えられることによる試料の疲労がある。

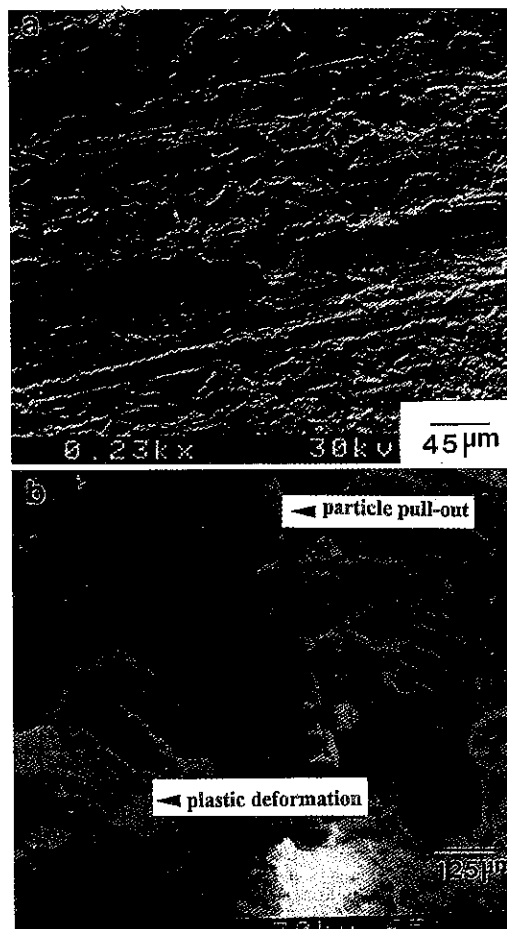


Fig. 5 (a) NiAl 試料 4 分間と(b) NiCrAl-25%TiC-24%ZrO₂試料 3 分間のスラリー摩耗試験後の塑性変形と粒子脱離

研磨粒子は鉄より硬くて脆い。それゆえ研磨粒子が鉄表面上を動くように力を受けると鉄表面を引っかいたり、覆ったり、あるいは粒子自身が破壊することになる。これらの現象によって、鉄表面の引っかき傷や Al₂O₃の粒子の微粒化が引き起こされる。

研磨粒子が試験片 (皮膜) 表面に押し付けられながら動けば、皮膜表面の引っかきや粒子の脱離や破壊が起こる。その他の場合、もし研磨粒子の破壊強度よりもその粒子の粘着性あるいは付着強度が強ければ研磨粒子の方が破壊するという事もある。

これらの皮膜のスラリー試験中に、3つの現象の全てが個々の箇所の硬さや強度に応じた範囲で起こる。部分安定化ジルコニア特有の脆性のために、粒界に作用した力が張力に変換され、粒界の強度が低いために、これによって皮膜から粒がはがれおちると考えられる。そのため試験された ZrO₂-7%Y₂O₃皮膜の摩耗表面には識別可能な引っかき傷は見られなかった。他方、金属マトリックス複合物と金属皮膜は摩耗表面に引っかき傷と粒子の脱離 (例えば粒子の引抜き) の両方を示している。

MMC 皮膜はセラミックスの高硬度とセラミックスよりも高い強度を持つ硬相 (TiC) とを結合することにより、セラミックスや金属皮膜より

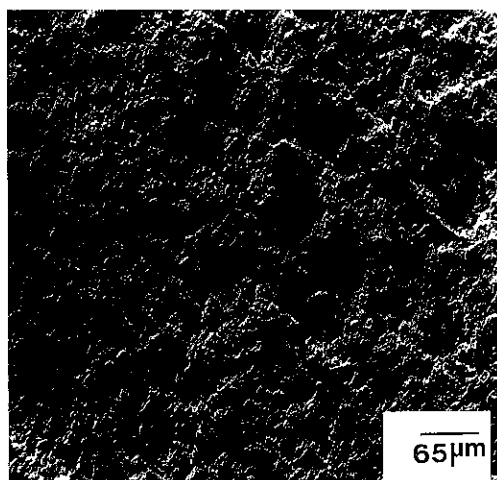


Fig. 6 スラリー摩耗試験 3 分後の ZrO₂-7%Y₂O₃の粒子脱離の状態

も優れたスラリー摩耗特性をもつ皮膜を提供すると推測される。

3.4 熱衝撃測定

熱衝撃試験は800°Cと1000°Cの温度で行われた。Table 5 は皮膜の表面にマイクロクラックが現れるまでの皮膜によって与えられた熱衝撃サイクルの回数を示す。

皮膜は組成に応じて異なった熱衝撃抵抗を示す。熱衝撃試験の後試験片上に現れる2種類の欠陥パターンとして、クラックによるものと基板からの剝離がある。その欠陥は主に熱衝撃温度が影響している。温度が上昇するとクラックが生じるまでのサイクル回数は減少する。

上記の結果に基づいて、組成（皮膜中のセラミックス TiC と ZrO_2 の比率など）の関数として試料の熱衝撃特性についての一般則を見出すことは難しい。800°Cでの最も優れた特性は NiCrAl-25%TiC-24% ZrO_2 APS³⁾, NiCrAl-25%TiC-24% ZrO_2 APS⁴⁾, ならびに NiAl-6%TiC-11% ZrO_2 APS⁴⁾の構造で得られ、クラック無しで20サイクルの衝撃に耐えた。

1000°Cでは NiCrAl-25%TiC-24% ZrO_2 APS⁴⁾

Table 5 サーマット溶射皮膜の熱衝撃試験

テスト試料	温度(°C)	
	800	1000
NiAlAPS (1)	15	4
ZrO_2 APS (2)	17	*
NiAl-11%TiC-16% ZrO_2 APS (3)	12	3
NiAl-11%TiC-16% ZrO_2 APS (4)	12	4
NiAl-11%TiC-16% ZrO_2 HVOF	7	4
NiAl-6%TiC-11% ZrO_2 APS (3)	18	9
NiAl-6%TiC-11% ZrO_2 APS (4)	20	9
NiCrAl-23%TiC-30% ZrO_2 APS (4)	10	2
NiCrAl-25%TiC-24% ZrO_2 APS (3)	20	3
NiCrAl-25%TiC-24% ZrO_2 APS (4)	20	11
NiCrAl-22%TiC-33% ZrO_2 APS (3)	7	7
NiCrAl-22%TiC-33% ZrO_2 APS (4)	7	4

* 基板から皮膜が剝離したことを示す

皮膜が破損まで11サイクルの衝撃に耐えることにより最も優れた熱衝撃特性を示した。

これらの結果はいくつかの複合皮膜が単一成分の金属あるいはセラミックス皮膜よりも良い熱衝撃特性を持つことを示している。さらにクラックがセラミックス粒子と出会い捕捉されるとその伝播が複合構造では減衰する可能性がある。 ZrO_2 -7% Y_2O_3 皮膜は1000°Cでは基板から完全に剝がれており、熱衝撃特性が劣っている。

4. 結 論

この実験では金属-炭化物-酸化物サーマット粉末がメカノフュージョンによって製造され、セラミックス、または金属単独の皮膜よりも熱機械特性を改良することを目指して、セラミックス粒子強化型金属マトリックス複合皮膜をつくるために溶射された。主な課題は溶射できるメカノフュージョン粉末を製造する条件を理解し、説明すること、そしてMMC溶射皮膜の可能性を簡単な試験で評価することであった。

MMC皮膜または構造はセラミックスと金属それぞれの成分が皮膜に固有の特性を与えるので、熱的ならびに機械的特性を大きく変化させることができる。これによってそれぞれの工業への応用に応じた設計が可能になる。メカノフュージョンプロセスは非常に自由度があり、実験用のサーマット粉末をつくるために簡単に使用できる技術であるという面で有利である。

金属-炭化物-酸化物粉末を製造することにより、メカノフュージョンプロセスが異種の材料を結合して溶射用の金属/セラミックス複合粒子を製造することができる一手段であることを確認した。メカノフュージョンは混合された粒子を圧縮し、生じた熱エネルギーは金属核粒子、加えられたセラミックス粒子で覆い、複合粒子を形成するために用いられる。金属合金を核として、TiCによって囲まれ、TiC相がジルコニアで覆われた複合粒子が製造された。このような複合粒子は、大気圧下での粉体の溶射中にジルコニア層が保護膜の役割をし、金属の酸化、炭化物の脱炭を避ける目的でつくられた。

金属-炭化物-酸化物粉末の溶射を、2つの出力レベルで行なったところAPS処理では不規則

ででこぼこした微構造が形成され、HVOP 処理では微細な構造が形成された。さらに金属マトリックス中にセラミックス組成 (TiC と ZrO₂) の均一な分布がみられた。一つの注意点はプラズマ溶射条件が最適化されておらず、出力レベルがジルコニア粉末を溶射するのに選んだものよりわずかに低かったことである。金属マトリックス複合皮膜の微小硬度は皮膜中にセラミックスが存在するために金属のそれよりも高くなった。出力レベルにともなって溶射皮膜の微小硬度は増加したが、これはおそらく皮膜の密度が増加したためであろう。HVOP によって溶射された金属-TiC-ZrO₂粉末が、同じ粉末の APS 溶射に比べて最も大きい微小硬度と非常に微細な微構造をもつようになったことは注目に値する。MF 処理されたサーメット粉末の溶射条件の影響に関する詳細な研究は現在進行中である。

4 つの皮膜のスラリー摩耗試験により金属マトリックス複合物、特に NiCrAl-25TiC-24ZrO₂ 皮膜の特性が改善されたことが明らかになった。同様に熱衝撃特性も改良された。

謝 辞

著者はフランスの CEREX 社にサブミクロン TiC 粉末の提供について、またメカノフュージョン装置の使用について Micron Powder Systems 社に感謝の意を表す。

References

- 1) I. Rajagopal, Proc. 2nd Int. Symp. on Industrial and Oriented Electrochemistry, SAEST, India, 1981, p.29-35.
- 2) S. Caron and J. Masounave, "A Literature Review on Fabrication Techniques of Particulates Reinforced Metal Composites," in *Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites*, J. Masounave and F. G. Hamel (Eds.), ASM Int'l, Materials Park, OH, 1990, p.79-86.
- 3) J. Peterseim and D. Jager, "Fabrication of Graded Structures by Vacuum Plasma Spraying," in *Proc. 2nd Plasma Technik Symp, Vol. 1*, S. B. Sandmeier, H. Eschner, P. Huber and A. R. Nicoll (Eds.), Plasma-Technik AG, Wohlen, Switzerland, 1991, p.24-30.
- 4) D. A. Jager, D. Stover and H. G. Schutz, "Plasma Spraying of Graded Composites," in *Thermal Spray Coatings : Properties, Processes and Applications*, Thomas F. Bernecki (Ed.), ASM Int'l, Metals Park, OH, 1991, p.323-327.
- 5) P. A. Siemers, M. R. Jackson, R. L. Mehan and J. R. Rairden III, "Production of Composite Structures by Low Pressure Plasma Deposition," *Cer. Eng. and Sci. Proc.*, Vol. 6, Nos. 7-8, 1985, p.896-907.
- 6) T. Yokoyama, K. Urayama, M. Naito, M. Kato and T. Yokoyama, "The Angmill Mechanofusion System and its Applications," *KONA*, 5, 1987, p.59-68.
- 7) T. Yokoyama, K. Urayama and T. Yokoyama, "Ultra-Fine Grinding and Consequent Changes of Powder Characteristics," *KONA*, 1, 1983, p.53-58.
- 8) H. Ito, M. Umakoshi, R. Nakamura, T. Yokoyama, K. Urayama and M. Kato, in *Thermal Spray Coatings: Properties, Processes and Applications*, Thomas F. Bernecki (Ed.), ASM Int'l, Metals Park, OH, 1991, p.405-410.
- 9) Z. J. Chen, H. Herman, R. Tiwari, C. C. Huang and R. Cohen, "Vacuum Plasma Sprayed Mechanofused Ni-Al Composite Powders and Their Intermetallics," in *Thermal Spray : International Advances in Coatings Technology*, C.C.Berndt (Ed.), ASM Int'l, Metals Park, OH, 1992, p.355-361.
- 10) H. Herman, Z. J. Chen, C. C. Huang, R. Cohen, "Mechanofused Powders for Thermal Spray," *J. of Thermal Spray Tech.*, Vol. 1, No. 2, Jun. 1992, p.129-135.
- 11) D. Bernard, These de l'Universite de Limoges, France, (1990).

モデルチェンジした ACM パルペライザ A 型について

技術本部*

1. はじめに

ACM パルペライザはエアーセパレータを内蔵した衝撃式微粉碎機であり、国内だけでも今日まで600台以上の納入実績をもつ当社の代表的な粉碎機の一つである。分級ロータの回転数により製品粒度分布を簡単に調整でき、しかも過粉碎が少ないという魅力的な特長を有することから、金属、樹脂、食品、農薬など広範囲の原料の微粉碎に用いられている。

その一方、近年になって新材料の開発、製品品質の向上、省エネルギー化などが活発化するにつれ、粉碎機に対する要望も年々厳しくなっていることから、今回、粉碎ロータを中心にしていくつかの改良を行い従来よりも大巾に性能をアップした ACM パルペライザ A 型を開発した。

以下にモデルチェンジした本機の概要を記述する。

2. 構造

本機の外観、概略構造図および標準的なフローをそれぞれ Photo 1, Fig. 1, Fig. 2 に示す。粉碎と分級の有機的な組み合わせによる効率的な粉碎構造は従来の ACM パルペライザと同じである。

まず原料は供給口から機内に送られ（スクリュ

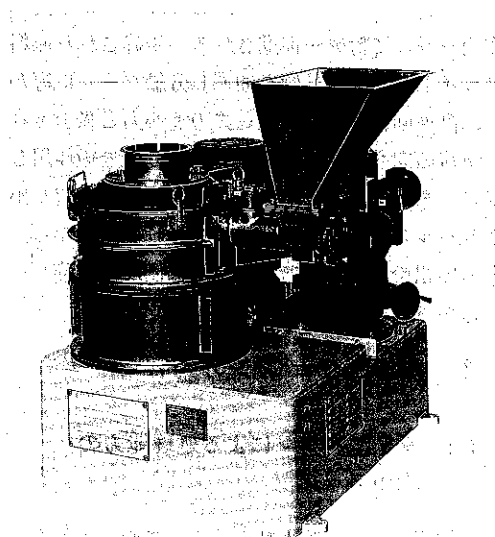


Photo1 ACM パルペライザ A 型 (ACM-30A)

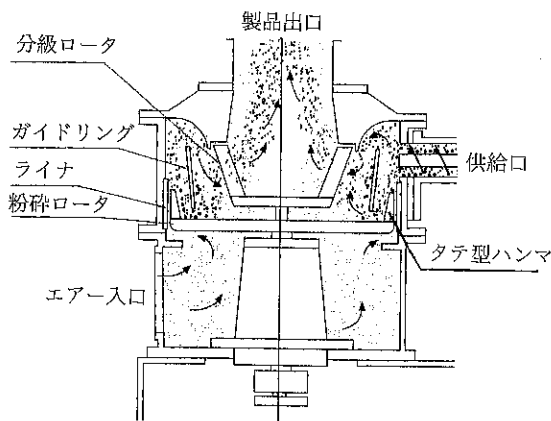


Fig.1 概略構造図

* ホソカワミクロン(株)
(〒573 枚方市招提田近1-9)
TEL (0720) 55-5967

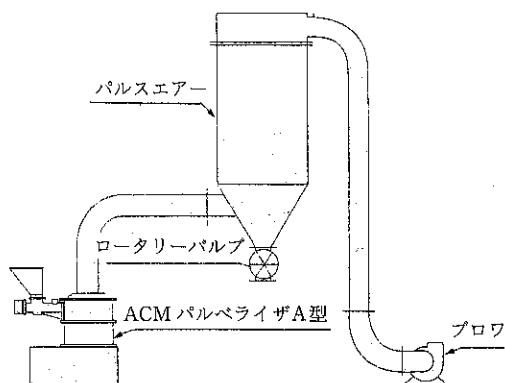


Fig. 2 標準的なフローシート

フィーダ方式とエアー吸引方式がある), 高速に回転するタテ型ハンマとライナとの間で強力な衝撃作用を受けて粉砕が促進される。粉砕された原料はガイドリングの外側を通過し分級ゾーンに導かれ, 高速回転するセパレータの遠心力と吸引される気流の向心力とのバランスによって分級作用を受け, 微粉はセパレータを通過して機外へ取り出されパルスエアー集塵機で捕集され製品となる。一方の粗粉は, ガイドリングの内側から粉砕ゾーンに戻され再粉砕される。

3. モデルチェンジの内容

3.1 タテ型ハンマによる処理能力の大巾アップ

粉体同士の衝突およびライナへの衝突の頻度が高まるように, 粉砕ハンマの形状を種々変化させテストを重ねた結果, 従来の ACM パルベライザの標準ハンマ (バー型) と比較して数十パーセント以上の処理能力の向上が得られるタテ型ハンマを開発した。

製品平均径 対 単位動力当りの処理能力の関係にて, タテ型ハンマを擁する ACM-10A 型と従来の ACM-10 型を比較した結果の一例を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。注目する製品平均径によって異なるが, 両図より 1.5 倍から 2 倍程度能力アップしていることがわかる。同様に他の原料のテスト結果について整理し, 従来型との処理能力比としてまとめたのが Table 1 である。従来型と変わらないものから 3 倍も能力アップしているものまで原料によって大きく差が現われているが単純

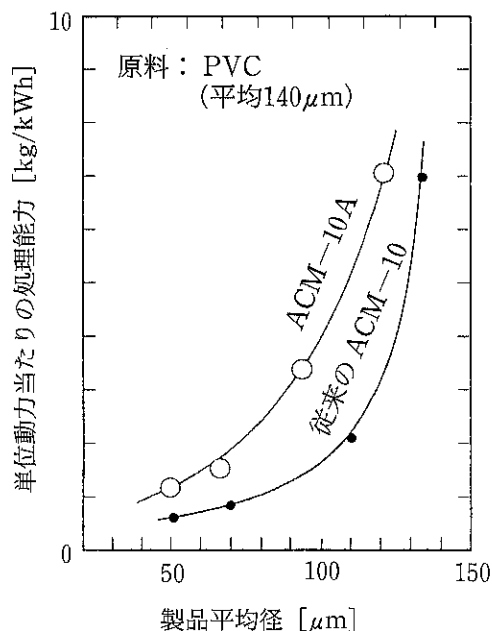


Fig. 3 従来型との粉砕能力の比較 (その 1)

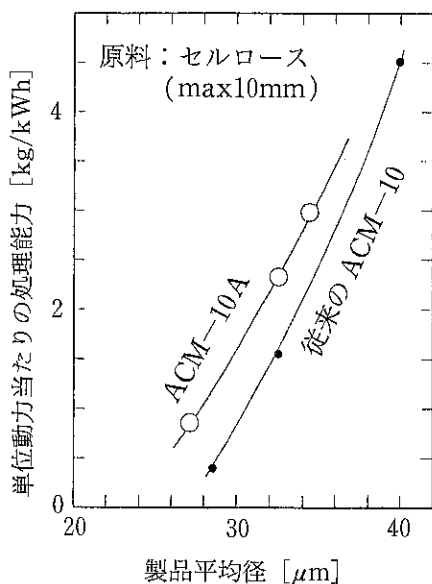


Fig. 4 従来型との粉砕能力の比較 (その 2)
に平均すると 1.5 倍程度となり, タテ型ハンマによる処理能力向上の効果が極めて大きいことが理解できる。

3.2 分級回転数アップによりさらに微粉化

セパレータの材質として軽量合金を用いることにより分級回転数を大巾に上げることが強度的に

Table 1 モデルチェンジした ACM—A型と従来の ACM の処理能力比

原料名	処理能力比[—]	原料名	処理能力比[—]
エポキシ樹脂	3	でんぷん	1.5
高分子ポリマ	1.8～3	トナー	1.3～1.5
PVA	1.5～2	重質炭酸カルシウム	1.3～1.5
セルロース	1.2～2	ステアリン酸	1.3
小麦粉	1.8～2.1	煎茶	1.1
粉体塗料	1.3～1.9	竹	1
貝殻	1.6	牛骨	1

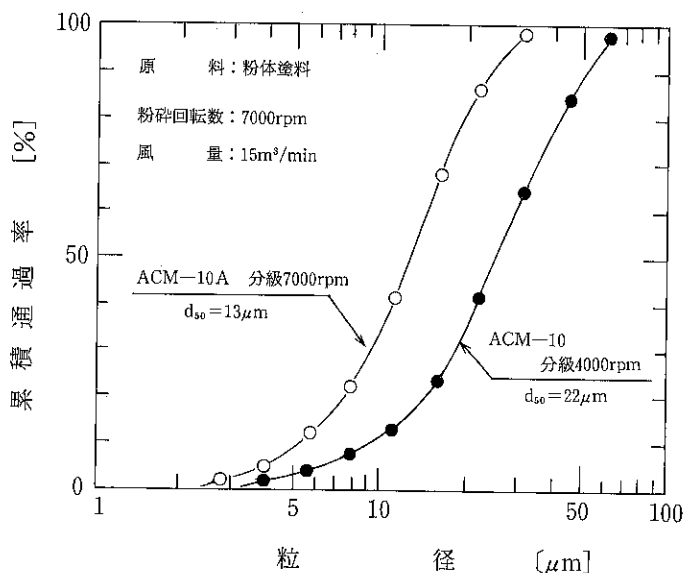


Fig. 5 最高分級回転数における粒度分布の比較

可能となり、従来の ACM パルペライザよりもさらに微粉領域の粉碎が行えるようになった。

その 1 例として、ACM—10A 型と従来の ACM—10 型のそれぞれの最高分級回転数で粉体塗料を粉碎したときの製品粒度分布を Fig. 5 に示す。

3.3 ガイドリングの改良による 粒度調整巾の拡大

従来の ACM パルペライザは粗粉域への適用巾が狭かったが、ガイドリングの形状を改良することによって粗粉域での粉碎にも過粉碎することなく十分に性能を発揮できるようになった。

Fig. 6 に重質炭酸カルシウムを原料にしたときの理論分級径 対 粉碎品平均径の関係を示す。この図より、モデルチェンジした ACM—10A 型

は従来型と比較して粗粉域でかなり理論のラインに近い分級が可能となっており、分級回転数に応じて広範囲の粉碎品が得られることがわかる。

以上 3.1～3.3 は性能面からみた内容を紹介したが、この他にミルカバーの昇降装置やスクリュフィーダのコンパクト化など数多くの改良がなされており、操作性および安全性の点においても従来型に増してグレードアップされている。

4. 標準仕様

本機の型式および標準仕様を Table 2 に示す。

5. おわりに

以上、モデルチェンジした ACM パルペライザ

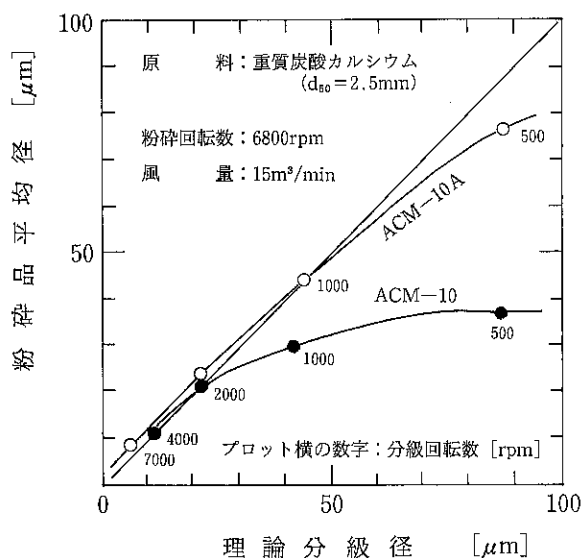


Fig. 6 理論分級径 対 粉碎品平均径の関係

Table 2 標準仕様

仕様	型式	ACM-10A	ACM-30A	ACM-60A
粉碎動力	[kW]	7.5	22	45
分級動力	[kW]	0.75	3.7	7.5
フィーダ動力	[kW]	0.2	0.2	0.4
標準風量	[m³/min]	15	45	90
粉碎回転数	[rpm]	7000	4800	2600
最高分級回転数	[rpm]	7000	4700	2700
概略寸法	幅 [mm]	1030	1230	1860
	奥行 [mm]	960	1210	2250
	高さ [mm]	1164	1535	2370

A型について簡単に紹介を行なった。性能的に格段に向上した本機によって、従来以上に幅広いニーズに応えられるものと確信するが、より一層ユ

ーザーの方々に満足していただける微粉碎機を目指して開発を進めていく所存である。

ホソカワ/ストット

充填計量装置

営業本部*

1. 概要

本機は英国 L. E. STOTT 社とのライセンス契約の基に販売を開始した粉粒体の充填計量装置である。各種の袋や容器への粒粉体の充填計量を、発塵がなく、作業性よく、計量精度良く行うことができる。

化学工業、医薬品工業をはじめあらゆる粉粒体を扱う分野で利用できる装置である。

2. 構造

Fig. 1 は標準モデルのイラストである。

最大の特長は、特許の膨張するパッキンヘッドとその内側の理想的な吸塵エア流れを生み出す優れた構造にある。パッキンヘッドは、圧縮空気により膨張し袋をセットしシールする。パッキンヘッドの内側は3重構造になっており、中心部より原料が充填される。吸塵エアは外側の隙間より入り、中間の隙間を上昇して集塵装置に導かれる。この構造により、吸塵エアを少なくすることができ、吸塵エアにより運び去られる製品量を極めて少なくすることができる。また、吸塵エ

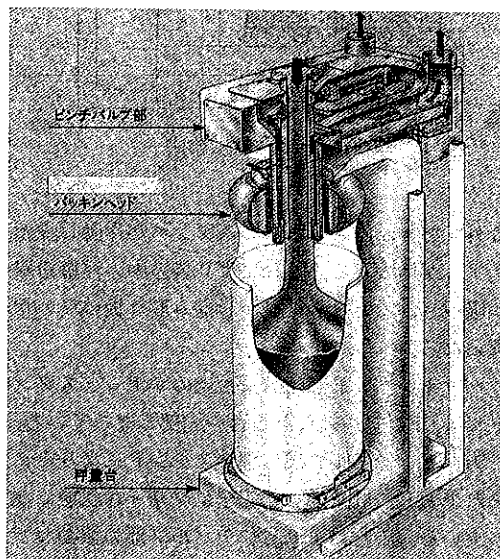


Fig. 1 ストット充填・計量装置

アによる計量への影響が殆どない。

ピンチバルブは充填の最終段階の微量供給を行う。第一設定重量（例えば90%）に達するとピンチバルブは一旦閉じられ、残りの充填に必要な量が供給された後フィードが停止する。その後ピンチバルブが少し開き、パイププレートが作動し、微量供給が行われる。そして、設定重量に達するとピンチバルブが閉まり計量が完了する。このピンチバルブシステムにより大充填と小充填の大きな比率を得ることができ、それにより短い充填時間で高い充填精度が得られる。Fig. 2 は微量供給中の断面図である。

充填が完了しパッキンヘッドを収縮させ袋を取

* ホソカワミクロン株式会社

大阪 〒541大阪市中央区瓦町2丁目5番14号

TEL(06)233-3960・FAX(06)229-9250

東京 〒173東京都板橋区板橋3丁目9番7号

板橋センタービル

TEL(03)5248-5700・FAX(03)5248-5709

営業本部

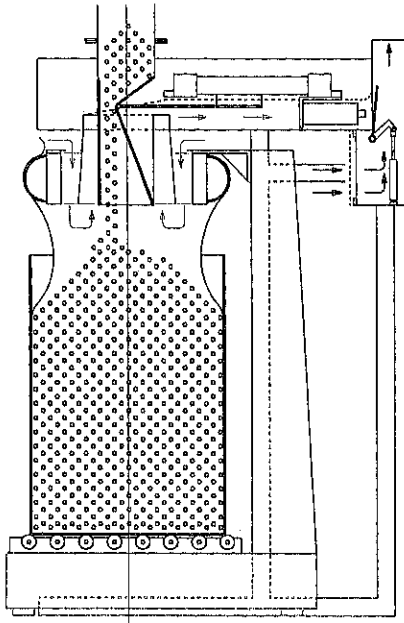


Fig. 2 微量供給中

り外すとき、内蔵されているダンパが作動し吸塵エアが増大する。これにより袋の中の浮遊粉塵が吸引されるとともに袋がしぼみ取り扱い易い状態になる。

パッキンヘッド部は計量台上のサポートスタンドにより取付けられ、計量台の一部となっている。一方、ピンチバルブ部は別のスタンドにより支えられており、計量部とは完全にフリーな状態になっている。これによりピンチバルブ部の振動などが計量部へ影響を与えないため高い充填制御精度を得ることができる。

3. パッキンヘッドの種類 Fig. 3

1) PHパッキンヘッド

各種のプラスチックフィルムバッグ、紙袋及びフレキシブルコンテナバッグなどに用いられる。直径100mmから500mmまで各種サイズが準備されている。

標準ゴム材質は天然ゴム、オレンジ色である。

2) DHパッキンヘッド

下向きに膨張するパッキンヘッドでファイバードラム、ドラム缶などへの充填に用いられる。

3) DSSパッキンヘッド

テーブルが上下しシールする。ファイバードラムなどでいくつかの口径の違うものを扱う場合に用いられる。

4. 特長

- 各種の袋、容器への充填が可能
- 発塵がなく、クリーンな作業環境が得られる
- 作業が容易で、作業効率が高い
- 高い充填制御精度
- コンパクトな構造
- 各種の応用システムが可能
- ガス置換が可能
- 高精度な供給機が不要
- 各種の供給機、排出機と接続が可能

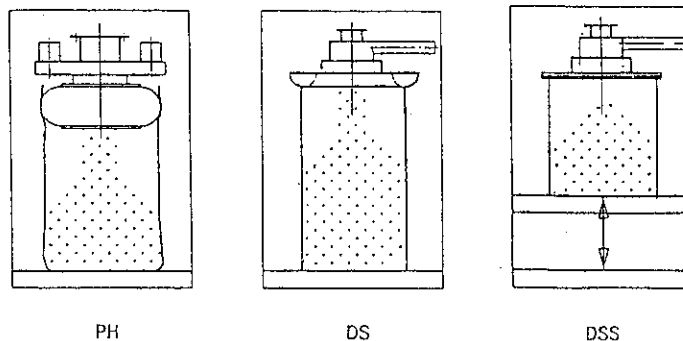


Fig. 3 各種パッキンヘッド

5. 各種システム

1) 標準システム (Fig. 4)

パッキンヘッドのサイズ，高さは使用する袋のサイズにより決定される。

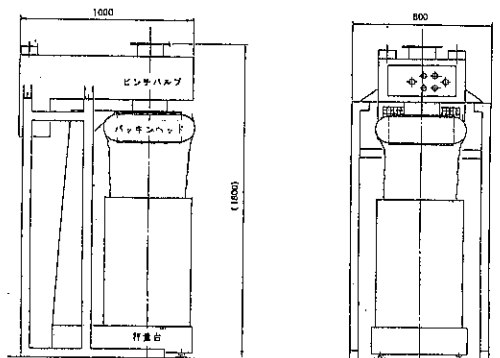


Fig. 4 標準システム

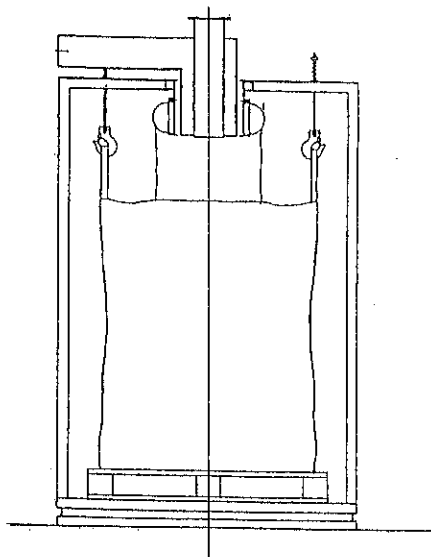


Fig. 6 ビッグバッグシステム

2) パッキンヘッドシステム (Fig. 5)

パッキンヘッド，除塵フードと計量機だけの簡単なシステムである。

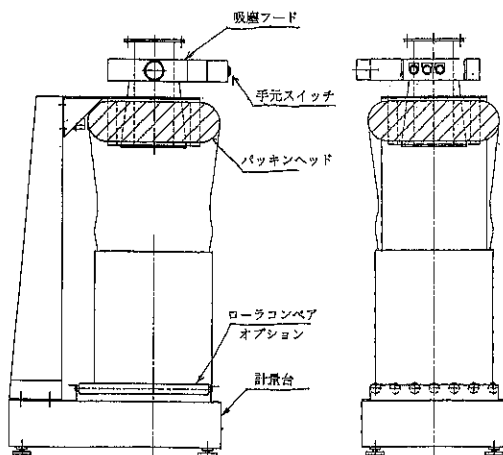


Fig. 5 パッキンヘッドシステム

3) ビッグバッグシステム (Fig. 6)

パッキンヘッドシステムと同じ構成で，コンテナバッグへ充填する場合に用いる。

4) ラミナフローブースシステム (Fig. 7)

充填計量装置をブースで囲み前面から後方への空気の層流を造り，粉塵が絶対に作業の方へ流れない極めて安全性の高い装置で，毒性のある物や医薬品などの充填に用いられる。

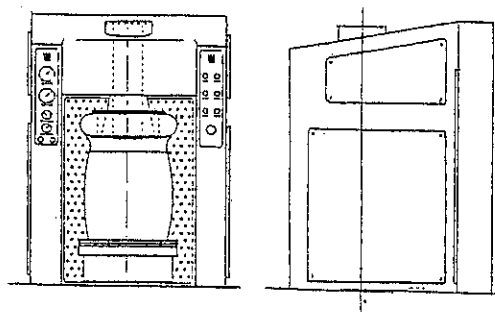


Fig. 7 ラミナフローブースシステム

5) 連続ヒートシーリングシステム (Fig. 8)

ある長さのフィルムチューブをあらかじめセットしておき連続的にヒートシーリングを行う装置である。この場合粉が外部へ出る危険性が全く無く，ワンバッチの量がそれ程多くない医薬品の充填に有効である。

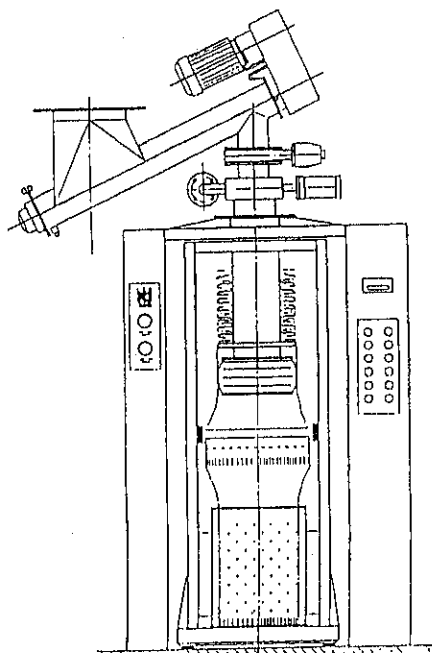


Fig. 8 ヒートシーリングシステム

6) その他オプション

a. フィルタ内蔵パッキンヘッド (Fig. 9)

高価な製品など吸塵エア－中の製品を集塵機へ行かせたくない場合に用いられる。パッキンヘッドに内蔵のフィルタにより吸塵エア－中の製品を捕集し、次の袋への充填時に洗浄エア－を噴射し払い落としを行う。

b. 自動サンブラ (Fig.10)

ストット充填計量装置の上部に設置し、各袋毎やロット毎のサンプリングを行うことができる。

c. テーブルパイプレータ

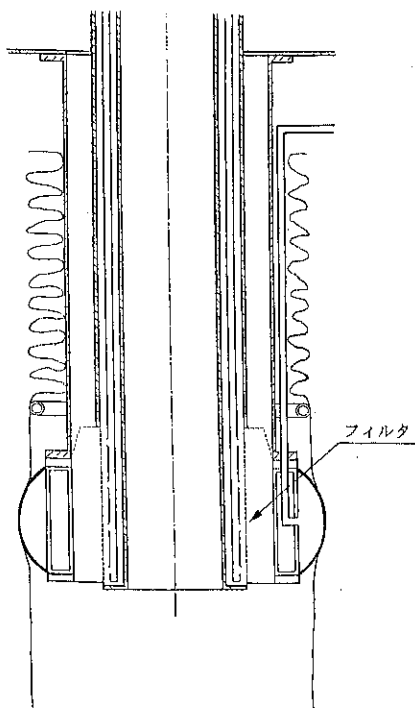


Fig. 9 フィルタ内蔵パッキンヘッド

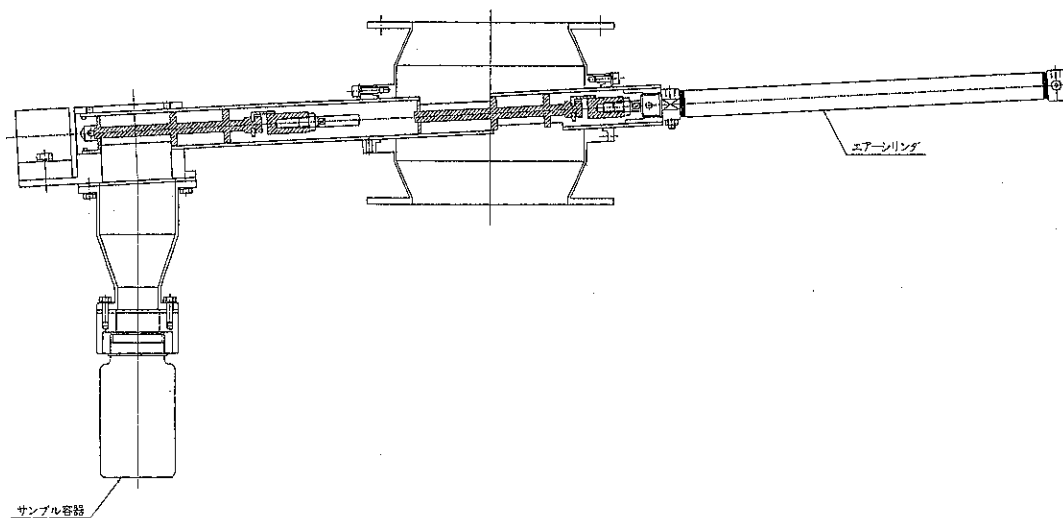


Fig.10 自動サンブラ

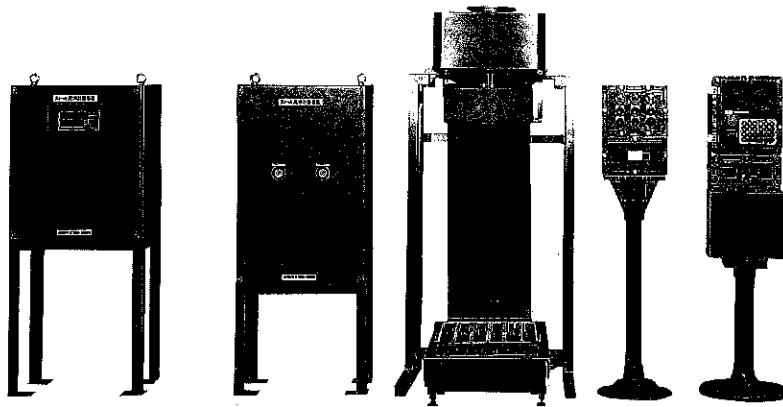


Fig.11 耐圧防爆仕様のホソカワ／ストット 充填計量装置

d. 耐圧防爆仕様 (Fig.11)

充填装置本体と耐圧防爆仕様のスイッチボックス、耐圧防爆仕様の計量機、耐圧防爆電磁弁を使用したエアーコントロールボックスおよび安全場所に設置の電気コントロールボックスより構成される。

写真は標準モデルの耐圧防爆型であるが、ビッグバグシステム、パッキンヘッドシステムなど他のモデルにおいても耐圧防爆仕様は可能である。

e. 各種のゴム材質

6. まとめ

袋や容器の仕様、原料、充填量、充填速度、前後の工程などはそれぞれの場合において千差万別であるが、ストット充填装置を用いて粉塵の無い、作業性のよい、計量精度の高い粉粒体の充填計画システムを組むことは可能である。

なお、本装置は弊社技術開発センタ（枚方市およびつくば市）に設置されデモンストレーションを行うことができるようになっている。(Fig.12)

既設のシステムの改善に、新しい充填計量装置

の御計画にストット充填計量装置の採用を御検討いただければ幸いである。

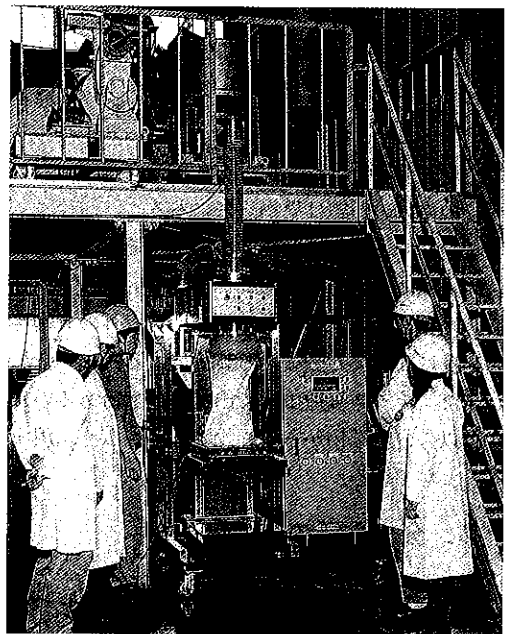


Fig.12 デモンストレーション風景

廃木材チップの異物分離除去システム

技術本部 技術開発部*

1. はじめに

家屋の解体や建設現場で多量に発生する廃木材の処理及びそのリサイクルが環境保護の問題と相まって、大きな社会的関心事になっている。近年、廃木材を単に焼却処理したり燃料としてのエネルギー回収だけではなく、木質資源の回収をしようという気運が高まっている。その一つとして廃木材チップを利用し、パーティクルボードやハードボードを製造することが行われているが、その工程での最大の問題は異物除去にある。

このたび、当社で開発した廃木材チップの分級装置は鉄、非鉄をはじめコンクリート塊、レンガ屑、ガラス、プラスチック等の木質以外の異物を高精度に効率よく除去する装置である。

また、チップ製造工程で出てくる木粉あるいは木質以外の廃棄物からの異物除去にも広く適用することができる。

2. 分級装置の構成

廃木材チップの異物除去のフローシートをFig. 1に示す。

分級装置は二段方式になっており第一段の縦型気流式分級機（当社名：エアーセパトロン）でチップと異物+粗大チップに分離し、製品としてのチップは捕集機にて捕集される。

第二段の通気振動篩式分級機（当社名：パイプセパトロン）で異物と粗大チップを効率よく分離し、異物の混入の少ないチップ及びチップの混入の少ない異物を得る。

3. 構造

3.1 エアーセパトロン

第一段目のエアーセパトロンの構造はFig. 2に示すように縦方向に長い筒状のケーシングの中に下側より均一な上昇気流を流し、また一方原料は上側から自然落下させる。ケーシングの中間に分散機構が設けてあり、それによって原料は気流中に分散され、高比重物質（異物）と低比重物質（チップ）とが、上下に分級される。気流と同伴した低比重物質は捕集機にて空気と分離され製品チップとして得られる。

3.2 パイプセパトロン

第2段目のパイプセパトロンの構造はFig. 3に示すように振動篩内に取り付けられてある適当な大きさの孔を持ったパンチングプレートとその下側より上方に向って均一な通気をさせる。一方、原料はパンチングプレート上に落下し、振動によってパンチングプレート上を排出口側に移動する。その移動の間に高比重物質（異物）はパンチングプレートの孔よりの上昇気流に抗して下側に落下し、低比重物質（チップ）は上昇気流によって浮遊させられながらパンチングプレート上を排出口側へ送られ、製品として排出され

* ホソカワミクロン(株)
(〒573 枚方市招提田近1-9)
TEL (0720) 55-5967

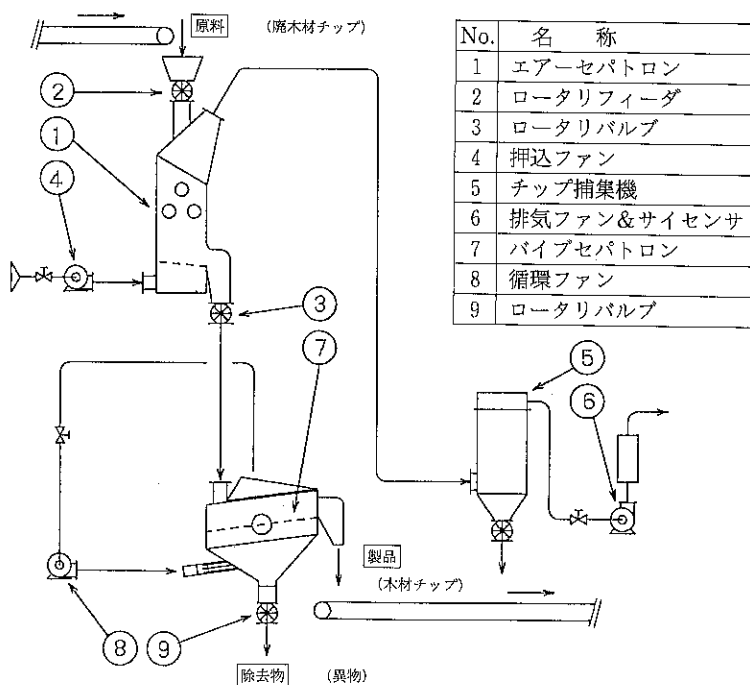


Fig. 1 フローシート

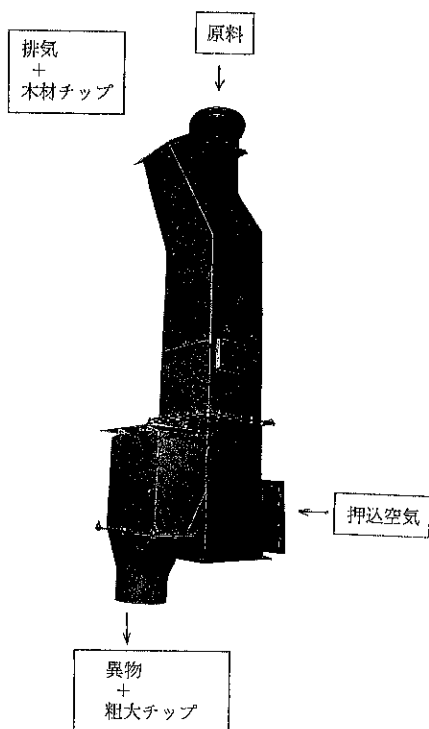


Fig. 2 エアーセパトロン

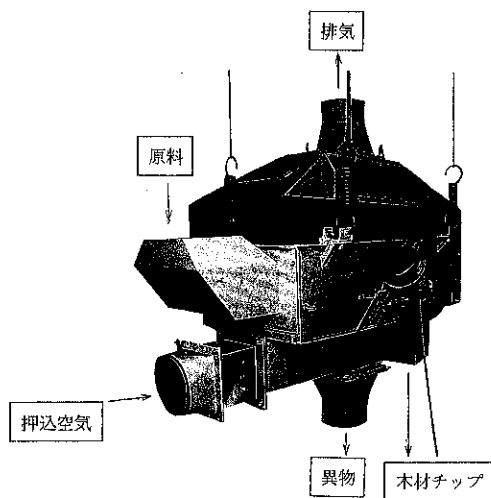


Fig. 3 パイプセパトロン

る。

パンチングプレートは原料入口側では孔径を小さく、また上昇気流流速も小さく、排出口側では孔径は大きく、また上昇気流も大きく設定することで、小さい異物から大きい異物まで分離できる構造になっている。

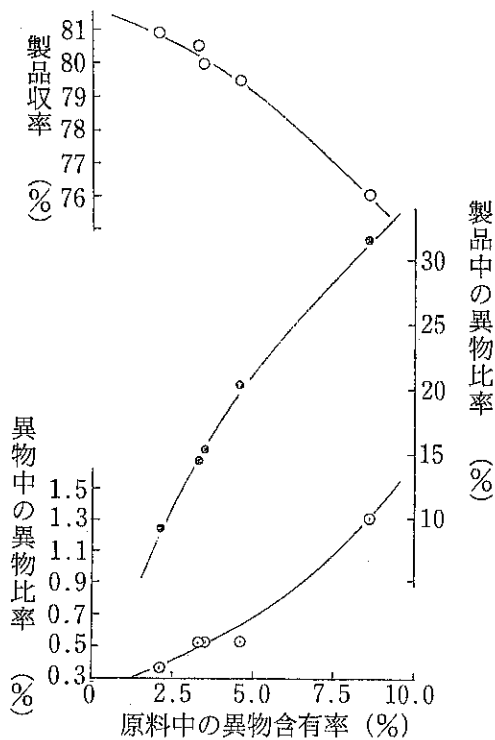


Fig. 4 エアーセパトロンの分級

4. 分級データ (テストデータ (廃木材チップ) より)

4.1 エアーセパトロン

第一段目のエアーセパトロンによる製品収率、異物中の異物比率及び製品中の異物比率を Fig. 4 に示す。

例えば、原料中の異物含有率が平均的な3.5%位のものであれば、製品収率80%、異物中の異物比率が15.5% (第二段目の分級機の原料となる) 及び製品中の異物比率は0.5%位まで下げることができる。

4.2 バイブセパトロン

第二段目のバイブセパトロンによる製品収率、異物中の異物比率及び製品中の異物比率を Fig. 5 に示す。

第一段目で一次分級され異物含有率の高いチップが原料になるが、例えば原料中の異物含有率が

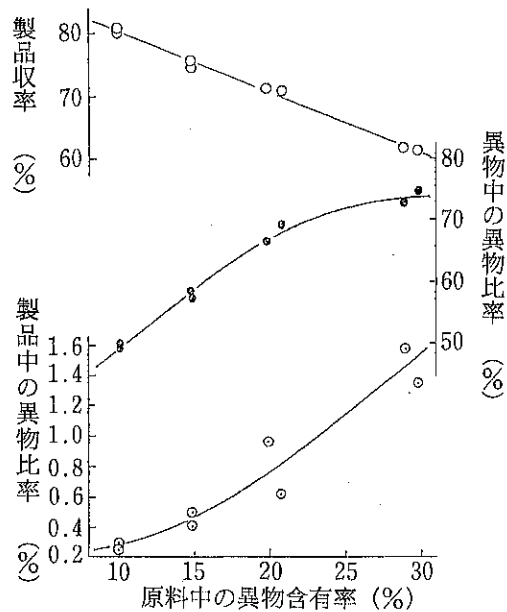


Fig. 5 バイブセパトロンの分級

15.5% (第一段分級機の異物中の異物比率) のものであれば製品収率75%、異物中の異物比率が60.5%及び製品中の異物比率は0.5%位まで下げることができる。

4.3 装置の分級効率

第一段、及び第二段分級機を組み合わせた装置としての総合的な分級効率を Fig. 6 に示す。原料チップ中の異物含有率が3.5%程度の原料をこの装置で分級すると製品として、異物含有率0.5%のチップが収率95%で得られる。

5. 木粉よりの異物除去

チップ製造工程の廃木材を破碎した後の篩い分け操作で出てくる木粉中には通常多量のコンクリート等の粉粒が混入している。それらを本装置によって木粉とコンクリート等の細かい異物粉粒を効率よく分離することができる。

チップ及び異物の比率

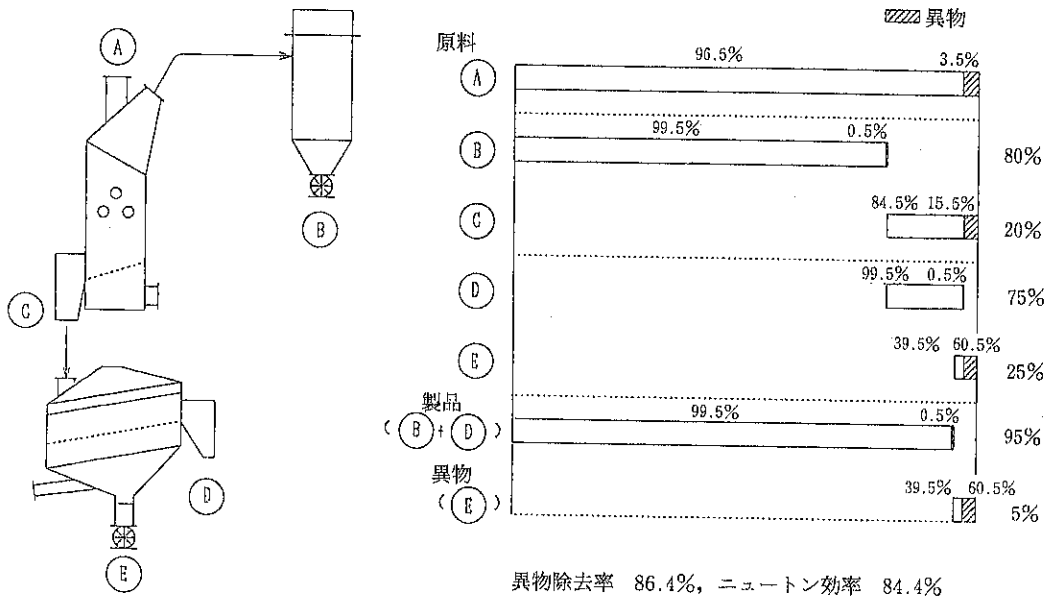


Fig. 6 装置としての分級効率 (チップ)

5.1 一段方式か二段方式かの選択

i) バイブセパトロン 一段で可能なのは次のような場合である。

- ①原料中の異物含有率が少ないとき
- ②処理能力が少ないとき

ii) エアーセパトロンとバイブセパトロンの二段方式が必要なのは次の場合である。

- ①原料中の異物含有率が多いとき
- ②製品中の異物混入率をより少なくしたいとき
- ③処理能力が多いとき

5.2 バイブセパトロンの効率 (木粉のとき)

バイブセパトロン一段方式で木粉を分級したときの製品収率、異物中の異物比率及び製品中の異物比率を Fig. 7 に示す。原料中の異物含有率が10数%以内であれば製品収率はかなり高く、また製品中の異物比率も低くおさえることができる。

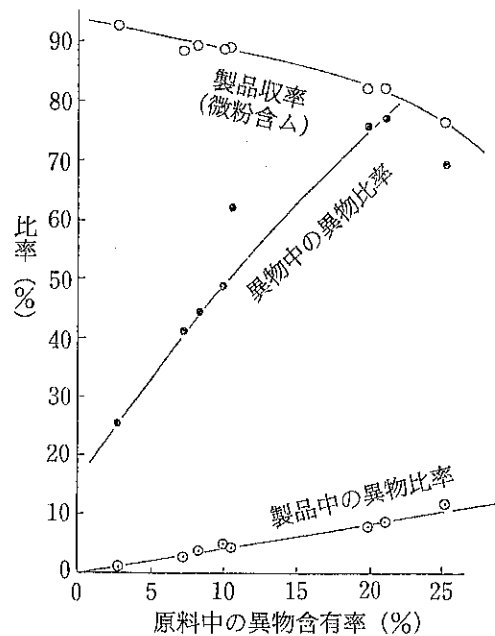


Fig. 7 バイブセパトロンによる木粉の分離

木粉及び異物の比率

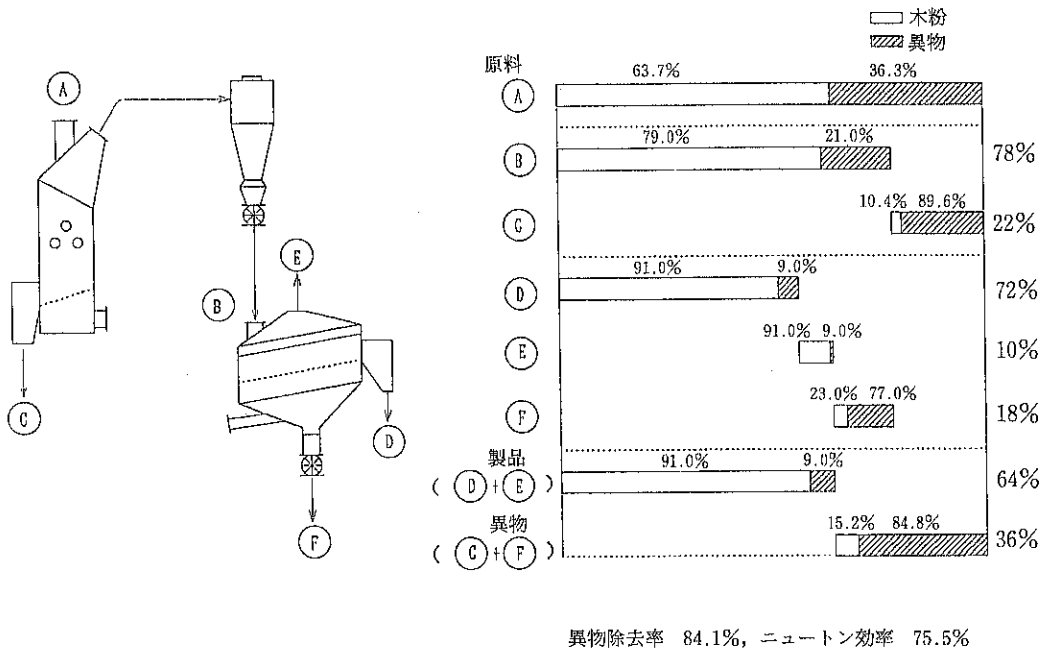


Fig. 8 装置としての分級効率 (木粉)

5.3 装置の分級効率

第一段及び第二段分級機を組み合わせた装置としての総合的な分級効率を Fig. 8 に示す。原料木粉中の異物含有率がかなり高い、例えば36.3%の原料をこの装置で分級すると製品として異物含有率9%の木粉が収率64%で得られる。

6. その他の異物質分離除去への適用

これまでに木材チップ及び木粉の異物除去について述べたが、これら以外の廃棄物あるいは廃棄物以外から異物質を分離除去しリサイクル可能なものを得た事例の一部を簡単に紹介する。

6.1 廃電線粉砕品よりの銅の分離回収

エアセパトロンとパイプセパトロンを組み合わせることで被覆材の除去されたかなり高純度の銅の回収ができる。

6.2 廃タイヤ粉砕品より繊維の分離除去

パイプセパトロンのみでゴム質のみと繊維と繊維付ゴム質（ゴム質と繊維の未分離品）の3種に分離できる。後者は再び粉砕機に戻す。

6.3 自動車内装材粉砕品（PVCとウレタンの混合品）よりウレタンの除去

エアセパトロンのみでウレタンを除去し、クリーンなPVCを再利用する。

6.4 屑米と胚芽の分離

エアセパトロンのみを使用して屑米中の胚芽を分離除去し胚芽のみになった製品は食品添加物として使用される。

7. 型式

標準型式を Table 1, Table 2 に示す。

7.1 エアーセパトロン

型式	胴内寸法[mm]	風量[m ³ /min]	概略能力比	木材チップの標準能力[kg/Hr]
AST-1	□ 320	37(30～ 45)	1	625
AST-2	□ 450	75(60～ 90)	2	1,250
AST-3	□ 640	150(120～180)	4	2,500
AST-4	□ 900	300(240～360)	8	5,000
AST-5	□ 1280	600(480～720)	16	10,000

Table 1 エアーセパトロンの標準型式

7.2 バイブセパトロン

型式	スクリーン面積[m ²]	振動モータ	概略能力比	木材チップの標準能力[kg/Hr]
VST-1	0.225	0.2kw×6P×2台	1	225
VST-2	0.45	0.35kw×6P×2台	2	450
VST-3	0.90	0.85kw×6P×2台	4	900
VST-4	1.80	1.6kw×6P×2台	8	1,800

Table 2 バイブセパトロンの標準型式

特許一言メモ No. 151

特許期間が出願から20年に統一

’95年7月1日より施行された改正特許法により、特許期間が従来の「出願公告から15年(但し、出願から20年を超えることはできない)」が、「出願から20年」と規定が変わった。これは、出願中および施行時において権利が存続している特許が

対象となる(実用新案は、対象外)。

なお、この措置で約20%の特許が少くともある程度の期間延長の恩恵を受けることになりそうである。(特許室)

医薬・食品専用テストルームの紹介

技術本部つくば粉体技術開発センター*

1. はじめに

つくば粉体技術開発センター内に医薬・食品専用テストルームが完成いたしました。

このテストルームには、コンタミネーションが許されない、原料が高価格、少量多品種の実験等、医薬・食品関連テスト特有の条件を満たす機器を設置しました。皆様のご利用を心よりお待ちしております。

2. テストルーム

この施設は、医薬品・食品関連のテストをコンタミネーション・フリーの状態で行うためのものです。専任の者が実験や施設の管理を行っていますので、皆様の様々な要望に柔軟に対応できると考えています。

2.1 テストルームの概要

Fig. 1のように、テストルームは「作業室」「テスト室」「準備室」の3室より構成されます。これらは、それぞれ空調により一定温度下に保つことができます。

作業室は機械の特殊な整備、テスト用サンプルの保管等に使用します。

テスト機器は準備室よりテスト室へ運ばれ、この中で前洗浄、テスト、後洗浄が行われます。テ

スト及び洗浄をすませた後、機器は再び準備室へ運ばれ、ここで保守点検及び保管されます。この準備室はテスト室とドアにより分離されているため、テスト時に発生した粉塵が準備室内の機器を汚染することがありません。

洗浄はテスト室内に設けられた洗浄室で行われます。この洗浄室はビニールカーテンで区切られ、除塵装置が設置されています。したがって、機内に付着していた微粉が洗浄時に周囲を汚染することがありません。さらに、テスト室にはクリーンブースを備えています。この中でテストを行うことにより、浮遊塵による製品の汚染を防ぐことができます。

テスト室へ入室の際には靴をはきかえ、入口に敷かれた粘着シートの上を歩くことにより、埃の侵入を防止しています。

2.2 クリーンブース (Photo 1)

ホソカワミクロン製のクリーンブースをテ



Photo 1 クリーンブース
(内部に100AFGが見える)

* ホソカワミクロン株式会社

(〒300-32 茨城県つくば市篠崎字東田2345-1)

Tel. (0298) 64-3961

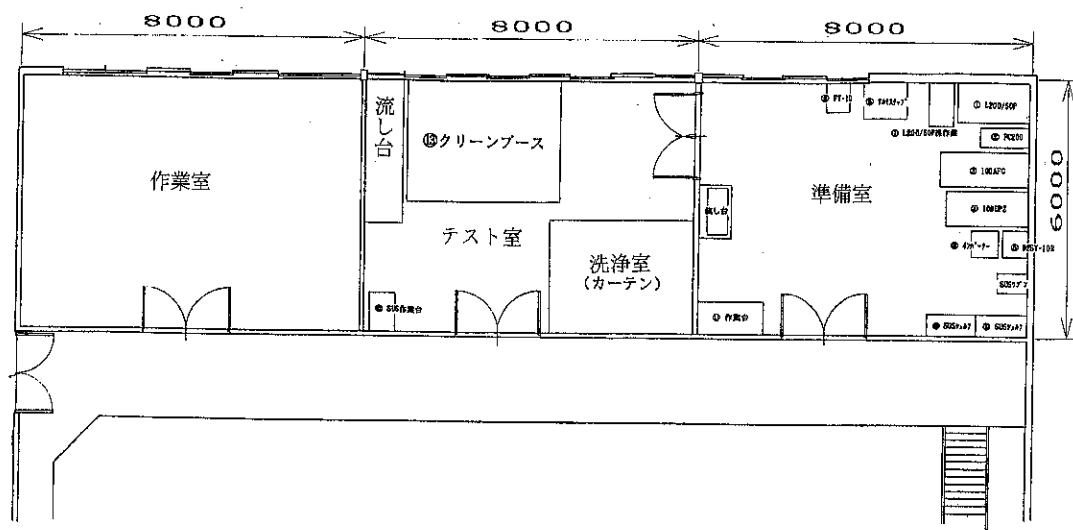


Fig 1 医療食品専用テストルームの概容

ト室に設置しています。

99.97% (DOP 法 $0.3\mu\text{m}$) の HEPA フィルターを透過した清浄空気を流すことにより、ブース内の清浄度はクラス100以下となります。

また、クリーンブース内では静電気対策を施した無塵服を着用し、作業を行っています。

2.3 ユーティリティ

2.3.1 壓縮空氣

テストに使用する圧縮空気は最大圧力は8 Kg/cm²Gで、0.01μmまで捕集可能なフィルタを透過した清浄空気を使用しています。このため、コンプレッサ配管中のスケール、オイルミスト等、異物の製品への混入は完全に防止されます。

2.3.2 測定器

センター内の測定室では、粉体の粒度分布（レーザー回析式、電気抵抗測定式）、湿分（赤外線式、カールフィッシャー式）、比表面積（透過法）、真比重（ピクノメータ法）等の基本物性の他、流動性・噴流性・凝集性（パウダーテスト）、表面特性・濡れ性（ペネトアナライザ）等を測定することが

できます。

2.3.3 清掃道具

機器の洗浄には繊維の脱落のない専用のペーパータオルを使用しています。また室内の清掃には、排気中に微粒子を含まないアフターフィルタ付きクリーンルーム専用掃除機を使用しています。さらに固着した汚れや床面の汚れには高圧洗浄機及びフロアポリッシャを用い、常に清潔な環境を保つようにしています。

3. テスト機

本テストルームには微粉碎機（ファインインパクトミル）、超微粉碎機（カウンタージェットミル）、造粒機（ファーマパクタ）、解砕機（フレッククラッシャ）、混合機（サテライトミキサ）及び供給機（ファイントロン）が設置されています。

Table 1 に機器の仕様を示しました。これらは FDA 勧告, 3 A サニタリー基準, ISO9000, JIS 等を参考にまとめた, ホソカワミクロン GMP 仕様もしくはサニタリー仕様の機械です。設置されているのは実験及び小ロット用生産機ですが、全て

Table 1 つくばテストセンター GMP 仕様機器リスト

型番	機種名	単位操作名	W×D×H	モータ	定格	備 考
① L200/50P	ファーマパクタ	造粒機	900×1700×2500	ロール フィーダ	3.7 kW/ 16A 1.5 kW/ 7.0A	ロールサイズ φ200×50mm 回転数～17rpm 圧力 Max. 15ton.f
② FC200	フレッククラッシャ	解砕機	450×1140× 780	ロータリー	0.75kW/ 4.2A	ロータサイズ φ150×200mm 回転数～178rpm
③ 100AFG	カウンタージェットミル	超微粉砕機	2100× 800×2000	ブロワー ロータリー フィーダー	3.0 kW/10.7A 1.0 kW/ 4.5A 0.45kW/ 2.0A	ロータサイズ φ50mm 回転数～22000rpm
④ 100UPZ	ファインインパクトミル	微粉砕機	1950× 800×1850	ブロワー ロータリー フィーダー	0.43kW/ 2.1A 1.5 kW/ 5.9A 0.45kW/ 2.0A	回転数～18000rpm ロータサイズ φ110
⑤ D2SY-10R	サテライトミキサ	混合機	600× 600×1000	スクリュウ	0.2 kW/ 1.3A	回転数 自転～340rpm 公転～12.7rpm
⑥ FT-10	ファイントロン	供給機	500× 560× 970	スクリュウ	0.4 kW/ 2.4A	スクリュウ回転数～60rpm
⑦ L200/50P 操作盤	その他		1000× 600×1040	インバータ	3.7 kW	
⑧ インバータ			650× 600×1000	インバータ	7.5 kW	
⑨ アルミステップ			1050× 850×1200			
⑩ SUS シェルフ			1200× 500×1750			
⑪ 作業台			1500× 750× 760			
⑫ SUS 作業台			900× 600× 800			
⑬ グリーンブース			3600×2610×2650	ファン	0.8kW	清浄度クラス100 HEPA フィルター DOP99.97%

大型生産機へのスケールアップが可能です。

3.1 ファインインパクトミル (Photo 2)

数10 μ m～数100 μ mの製品粒径を目的とした微粉砕機です。作業テーブルの上に全ての部品が設置されているユニットタイプのため、電源と圧縮空気を接続するだけで運転を開始できます。

粉砕部ハンマをピン、ピーター及びプレートに変更することにより、非常に広い範囲で製品粒径を調整することができます。ハンマー軸からベアリング部への粉の進入は圧縮空気を用いたエアールシールにより対策しています。

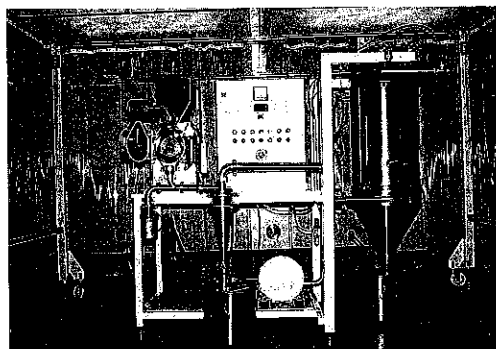


Photo 2 ファインインパクトミル

製品捕集はブロワー吸引によりサイクロンで行うため、収率に優れるとともに、品替え時の洗浄部分が少なく済みます。また、バグフィルターにはステンレス金属焼結フィルターを使用しているため、捕集品への濾布繊維の混入を防ぐとともに加圧蒸気による高圧洗浄、溶剤による洗浄等に対応できます。

配管はIDF規格のサニタリー仕様、接続はDIN規格のユニオンフランジを使用し、部品の最大寸法を300×400mm程度にしています。このため、分解、溶剤への浸漬洗浄、オートクレーブによる殺菌等が簡単に行えます。

また、ドアの開閉、負荷電流、フィルタの差圧等をモニタするインターロックを内蔵し、万一の時の安全にも配慮しています。

3.2 カウンタージェットミル (Photo 3)

3方向から音速で噴出される気流に乗せた原料同士を衝突させ、粉砕するカウンタータイプのジェットミルです。この方式は原料と機械の衝突部分がないため、摩耗による金属粉の混入がありません。また、本機には分級機が内蔵されていますので、製品粒径を数 μ m～数10 μ mまで正確かつ簡単に調整することができます。この装置もまた、製品捕集はサイクロン及び金属焼結フィルターに

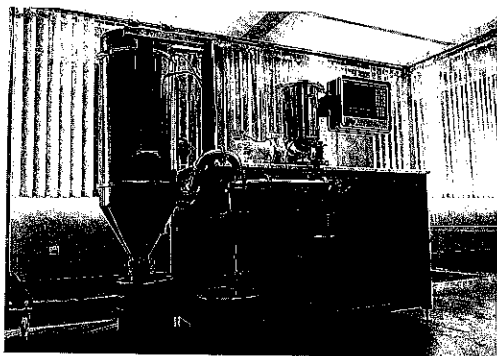


Photo 3 カウンタージェットミル

より行います。

配管には IDF 規格のサニタリー仕様のもの、粉接部の部品は全て削り出し一体構造のものを使用しています。このため、溶接品、鋳造品のようにピンホールの心配がありません。

また、部品の最大寸法は300×200mm程度で、IDF 規格のフェルールフランジにより接続されています。このため工具無しで分解や組立ができ、浸漬洗浄やオートクレーブによる殺菌等に便利です。

内蔵しているコントロールユニットは各種のインターロックを備え、安全に自動運転を行う事ができます。また、この装置も作業テーブルの上に全ての部品が設置されているユニットタイプのため、電源と圧縮空気を接続するだけで運転を開始できます。

3.3 ファーマパクタ (Photo 4)

医薬・食品専用に設計したサニタリー仕様の圧縮成型機です。本体は全てステンレス製で、ロールの粉接面は焼入加工を施し、摩耗、錆の発生等には十分配慮した構造となっています。

従来機と異なり、本機では成型ロールの軸支持を片持ちとしたため、分解や組立が非常に簡単になりました。また、原料の充填効率を高めるための特殊な形状をしたフィードスクリュ及び圧縮ロールと、最大線圧 3 ton・f/cm という高い圧縮能力が、原料の流動性やカサ密度の大小等に関わらず、均一な成型品を作ることを可能にしました。このため、通常は投入した原料の95%以上という

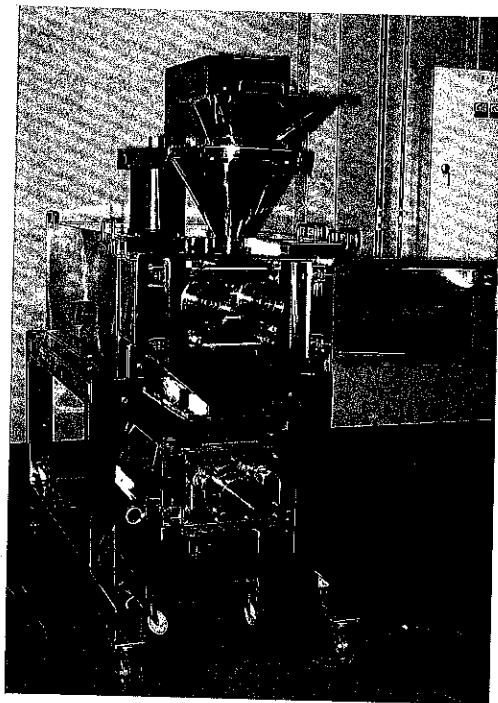


Photo 4 ファーマパクタ
フレーククラッシャ(下部に装着)

極めて高い成型収率を得ることができます。製品の硬度は、フィードスクリュ及び圧縮ロールの回転数をインバータで調整することにより、簡単に制御できます。

3.4 フレーククラッシャ (Photo 4)

ファーマパクタ成型品を解砕及び整粒するための解砕機です。本機もステンレス製サニタリー仕様で、分解や清掃性を容易にするため、ローター軸は片持ちとなっています。

フレーククラッシャのローターは回転数が80 rpm前後と、通常の解砕機に比べ極端に低速で回転します。このスピードで内蔵されたメッシュスクリーンに成型品を押しつけるようにして解砕するため、ハンマで粉碎する衝撃式解砕機に比べ、微粉の発生量ははるかに少なく、粒度分布幅の狭い均一な製品を得ることができます。

3.5 サテライトミキサ (Photo 5)

主、副2本のスクリュを持つステンレス製サニタリー仕様の混合機です。この2本のスクリュに

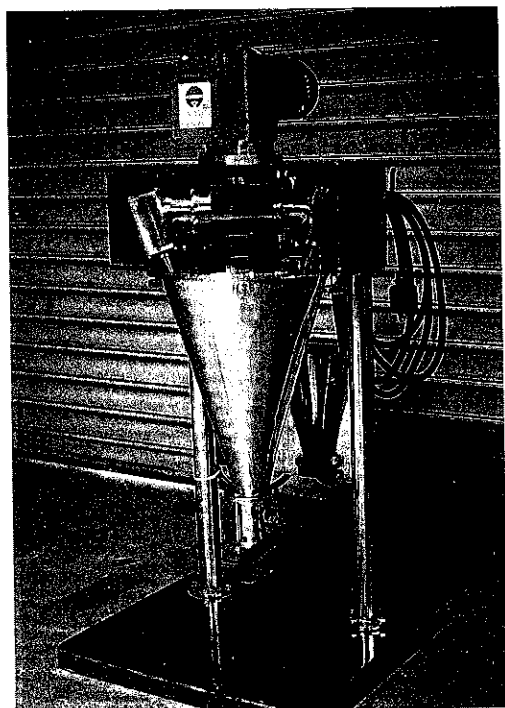


Photo 5 サテライトミキサ

より、流動性や凝集性等粉体の特性によらず均一な混合を行うことができます。

スクリュ回転数はインパータにより適宜設定するため、混合時の微粉発生を抑えることができます。

3.6 ファイントロン (Photo 6)

サニタリー仕様のスクリュフィーダです。

アジテータの揺動とスクリュの前後運動を併用することにより、ブリッジ、ラットホール等を生じる取り扱いの困難な粉体に対しても非常に高い精度で定量供給を行うことが可能となりました。

ホッパ、アジテータ、フィードスクリュ等粉接部は本体から簡単に取り外せます。このため清掃

が容易で、コンタミネーションを防止することができます。回転軸部のシールには圧縮空気を用いたエアールが施されています。

フィードスクリュのサイズはφ10mmから75mmまで、供給量に応じた大きさのものを適宜選択します。

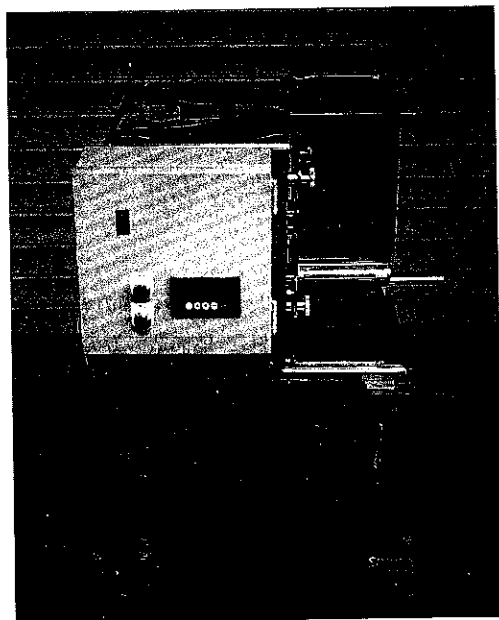


Photo 6 ファイントロン

おわりに

つくば粉体技術開発センターでは、ますます多様化、高度化する医薬・食品関連業界のご要望にお応えするべく、現在も引き続き新機種の開発、在来機種の改良を行っています。

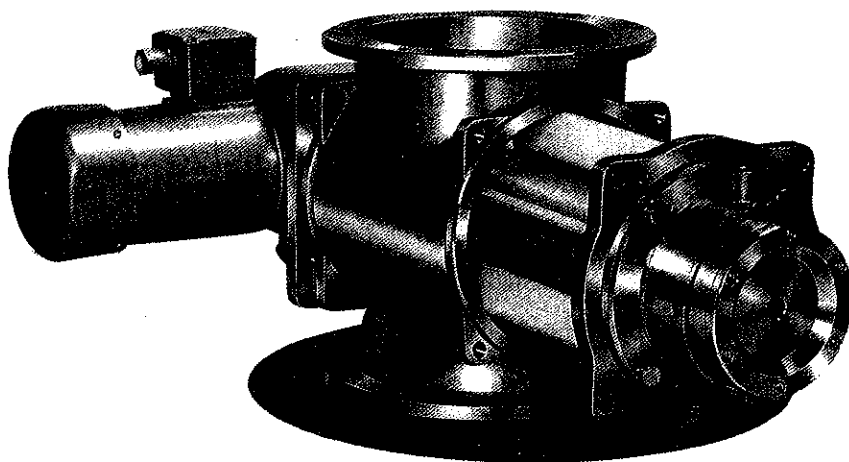
GMP仕様、サニタリー仕様の粉体関連機器の事でしたらお気軽にご相談下さい。ホソカワグループの豊富な技術、経験が問題解決の一助となることをお約束いたします。

皆様のご来場を心よりお待ちしております。

新製品紹介

ホソカワ/ミクロン ミクロンコンパクタ

営業本部*



1. 概要

ミクロンコンパクタは、粉体を各種袋や容器へできるかぎり密な状態に充填するために開発された減容機である。粉にダメージを与えずに減容が行われるよう工夫されており、コンパクトな構造で大きな減容効果が得られる。

各種の原料、各種の用途に利用でき、輸送コストの低減、作業性の改善を計ることができる。

2. 構造・原理

Fig. 1 はミクロンコンパクタの断面のイラストである。

回転するロータのポケットに入った粉体はポケットの底部の金属フィルタを通して真空ポンプにより吸引脱気される。そして最下部に達すると払い落とし用のエアが流入し、減容された粉体が払い落とされる。この時払い落とし用のエアは金属フィルタの洗浄も行い、フィルタの目詰を防止する。これにより金属フィルタは常に良好な状態が保たれ、常に安定した脱気効果を得ることができると共に長期間の使用を可能とする。

3. 基本システム

Fig. 2 にミクロンコンパクタの基本システムを示す。

* ホソカワミクロン株式会社

大阪(〒541 大阪市中央区瓦町2-5-14)

Tel (06) 233-3960 FAX (06) 229-9250

東京(〒173 東京都板橋区板橋3-9-7 板橋センタービル)

Tel (03) 5248-5700 FAX (03) 5248-5709

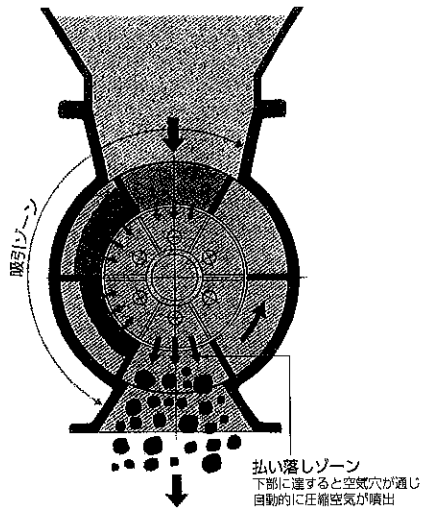


Fig. 1 ミクロンコンパクタ断面

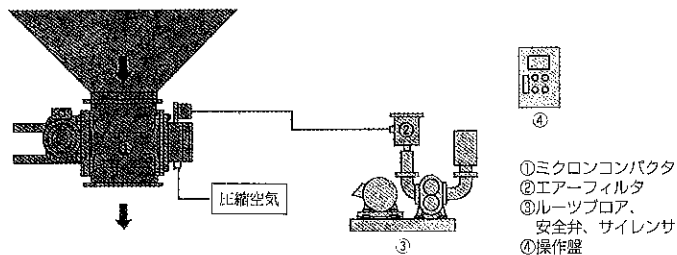


Fig. 2 ミクロンコンパクタの基本システム

4. 特長

- ・コンパクトな構造で大きな減容効果が得られる。
- ・粉にダメージを与えない粉にやさしい減容機である。
- ・自動洗浄機構により連続した安定運転ができる。
- ・各種システムへの組み込みが容易である。
- ・付着性の強い粉体でも安定した運転ができる。
- ・システムはシンプルで低価格である。
- ・所要動力が小さく、わずかな運転コストで済む。
- ・運転、メンテナンスが容易である。

5. 用途

- 1) 充填計量機と組み合わせ充填量の増大及び充填時間の削減を行うことができる。
(Fig. 3)
- 2) 輸送コストを低減することができる。
(Fig. 4)
- 3) 振動排出機アクチロンと組み合わせ、高性能な排出機として使用することができる。粉と置換されたエアーの処理ができるため閉塞が起らずスムーズな排出が行われるとともに、均一な状態で排出されるため排出量の定量性が高い。
(Fig. 5)
- 4) 造粒機と組み合わせ造粒機の性能アップを行うことができる。ミクロンコンパクタに

より原料をあらかじめ脱気減容することにより造粒機への供給が安定し造粒機のパフォーマンスが上がる。
(Fig. 6)

5) 粉体のフラッシング性、発塵性を無くしハンドリングを容易にする。

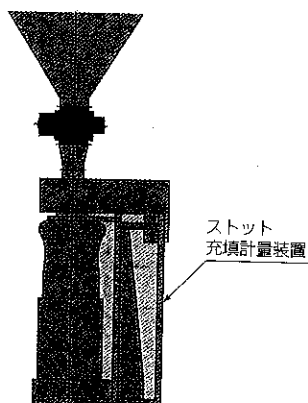


Fig. 3 充填計量装置との組合せ

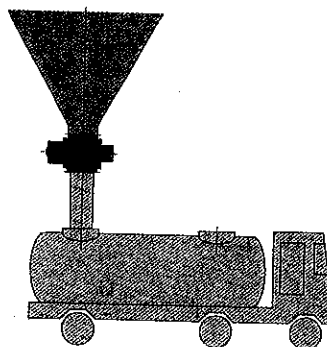


Fig. 4 タンクローリーや各種容器への充填

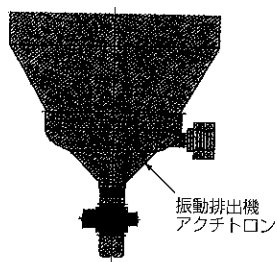


Fig. 5 振動排出機との組合せ

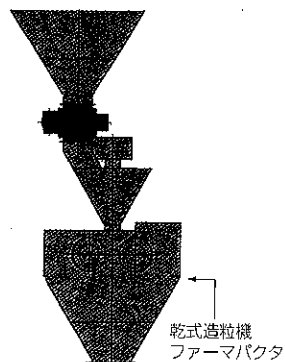


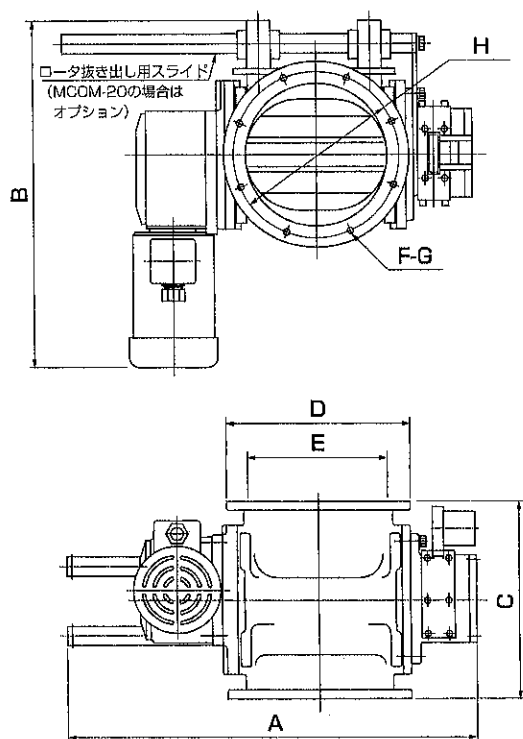
Fig. 6 造粒機との組合せ

6. 適用例

原料名	平均粒径 [μm]	原料嵩密度 [g/cc] 注 1			減容処理後 嵩密度 [g/cc]
		ゆるみ	固め	動的	
ホワイトカーボン	13.18	0.11	0.17	0.13	0.17
コークス粉	35.0	0.59	0.96	0.73	0.79
無水シリカ	5.44	0.067	0.099	0.077	0.100
トナー	7.3	0.40	0.70	0.53	0.63
酸化チタン	4.48	0.30	0.58	0.43	0.46
炭酸カルシウム	5.0	0.52	0.99	0.74	0.79
金属酸化物	13.0	1.30			1.80

注 1 : パウダテスト PT-N による測定値

7. 外形寸法図, 仕様



型 式		MCOM-20	MCOM-30
ロータ直径	[mm]	203	304
1回転容量	[ℓ]	4.6	18.5
ロータ回転数[rpm] (インバータ変速)		max.36	max.22.5
処理能力	[m ³ /h]	max 10.8	max 25.0
使用モータ	[kw]	4p 0.4kw 1/50Gm	4p 0.75kw 1/80Gm
寸 法 [mm]	A	512	768
	B	536	605
	C	305	450
	D	286	470
	E	220	390
	F-G	8-M10	12-M12
真空ポンプ 動 力		2m ³ /min× -4000 mmH ₂ O 3.7kw	5m ³ /min× -4000 mmH ₂ O 7.5kw

ホソカワ ニュース

◎ウエステック'95 廃棄物処理・再資源化展

(平成7年9月)

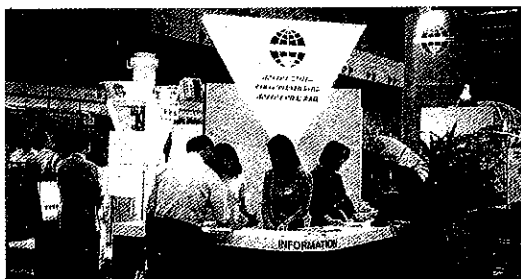
「住みよい日本ときれいな地球」というテーマで廃棄物処理・再資源化展ウエステック'95が、9月11日～14日の4日間、日本コンベンションセンター（幕張メッセ）で開催され、202社が出展しました。本展示会は、廃棄物処理・再資源化技術・機器・システム開発の成果と今後の方向を多角的に展示する我国最大の専門展示会で、ホソカワミクロングループからは弊社（ホソカワミクロン）、メナルディ・クリスウェル・ジャパンおよびホソカワアルピネAG日本支社の3社が共同小間で初参加し、それぞれ新製品を出展いたしました。主な出展内容は以下の通りです。

ホソカワミクロン：ブリブレーカ・エクストールド・オー・ミックスの他、新製品・エアー・セパトロン及びバイブセパトロンのビデオ上映紹介等

メナルディ：新製品大型ブリケット及びビデオ上映による成形品紹介等

ホソカワアルピネAG：プラスチックフィルムの再生化装置（新製品）の実演

期間中、弊社小間には1060余名の来訪者があり、当グループの各コーナーはそれぞれ活況のうちに幕を閉じました。



◎第29回粉体工学に関する講演討論会

(平成7年8月)

平成7年8月28日、ホソカワ粉体工学振興財団主催「第29回粉体工学に関する講演討論会」が大阪科学技術開発センターで開催され、230名を越える出席者のも

と熱心な講演と討論がなされ、盛会となりました。

今回は例年と少し趣向を変え、テーマとして粉体プロセスにおける安全、健康問題にポイントを置き、「健康障害」「粉塵爆発」「高温集塵」および「クリーンルーム」について講演されました。また、金沢大学江見準教授によるKONA賞受賞特別講演が行われました。

◎アヘマシア95出展（平成7年5月）

第3回アヘマシア展が平成7年5月15～20日まで北京で開催され、ホソカワを含め約400社が出展しました。期間中、700名余りの訪問客で弊社小間は賑わいました。海外グループ会社からの応援を得て、グローバル企業のアピールに成功しました。



◎細川益男社長勲四等旭日小綬章受章（平成7年5月）

平成7年春の叙勲において弊社社長細川益男が、長年にわたる粉体関連機器の開発と工業化、粉体工業技術の紹介と人材の育成等の功績により、「勲四等旭日小綬章」を受章いたしました。勲章伝達式は5月11日に執り行われ、田中真紀子科学技術庁長官より勲記・勲章の伝達を受けた後、皇居参内の上、天皇陛下に拝謁の栄に浴しました。

先代会長故細川永一の勲四等瑞宝章受章に続く二代にわたる受章は、ホソカワグループ全体の栄誉であり、誇りでもあります。



◎ホソカワ粉体工学振興財団による

平成6年度助成金・援助金贈呈式(平成7年1月)

平成7年1月19日、ホソカワ粉体工学振興財団による平成6年度助成金・援助金贈呈式が枚方技術開発センターで開催されました。数多くの申請書(107件)の中から厳しい審査・選考を受け、採択された方々、合計41件に贈呈され、理事長からこれら助成金・援助金が粉体工学の進捗、発展に寄与するよう期待する旨の挨拶があり、受贈者を代表して京都大学東谷教授がお礼の言葉を述べられるとともに同教授の記念講演が行われました。



◎'94粉体工業展(平成6年11月)

平成6年11月15日～18日の4日間、晴海の東京国際見本市会場において、'94粉体工業展が開催されました。'92年(東京)の時と比べると、全体規模は3分の2程度に縮小となりましたが、弊社においては活気あふれる展示会となりました。従来までとは趣向を変えて、「出展機器全てが新製品」とのフレーズを前面に打ち出したことが来場の関心を呼んだようです。

なお弊社の出展機種は以下の通りです。

カウンタージェットミル

ファインインパクトミル

ファーマパクタ

ブレーククラッシャー

イノマイザ

新型 ACM パルペライザ

パルスロン

新型ミクロンセパレータ

アグロマスタ+制御システム

サイクロネータ+ファイントロン

STOTT 供給機

新型イースパートアナライザ

アグロボット

真空型メカノフュージョンシステム

食品粉粒体の殺菌システム

◎〈海外グループの動き〉

94年6月 香港支店移転

住所: 29F, Rm.2909, Winsor House,
311 Gloucester Road,
Causeway Road, Hong Kong
(Tel) 852-2882-1718
(Fax) 852-2576-8677

95年4月 ホソカワミクロンインターナショナル Inc. (アメリカ),
メキシコのプロセキープ社を買収

社名: PROCEQUIPO, S. A. DE C. V
住所: Tarral 78, Col Condesa,
Deleg. Cuauhtemoc, Mexico City,
06140, Mexico D. F.
(Tel) 525-553-59-65
(Fax) 525-553-40-63

95年10月 マレーシア現地法人設立, 営業活動開始

社名: HOSOKAWA MICRON (MALAYSIA)
SDN. BHD. (HMM)
住所: B6-1, Jalan SS 15/4D,
Subang Jaya, 47500
Petaling Jaya, Selangor Darul
Ehsan, Malaysia
(Tel) 60-3-7340391
(Fax) 60-3-7343946
(現マレーシア駐在員事務所)

95年10月 南ア連邦現地法人設立, 営業活動開始

社名: HOSOKAWA MICRON (PTY.) LTD.
住所: 2nd Floor Block "B"
Evapark corner D. F. Malan Drive
and Judges Avenue, Cresta,
Randburg, Gauteng,
South Africa
(Tel) 27-11-478-0456~9
(Fax) 27-11-478-0371

“粉砕”誌投稿規定抜萃

1. 原稿の種類

1.1 研究報告

粉体工学に関連する完結した研究で、他誌に未発表のもの、和文の著者摘録と英文要旨をつけて下さい。また図表の説明は英訳して下さい。なお、研究報告には査読があります。

1.2 技術報告

粉体工学に関連する工業化試験、工業装置の運転あるいは設計法に関する研究成果をまとめた内容のもの、なお、技術報告にも査読があります。

1.3 総説(解説および講義も含む)

粉体工学に関連あるいは寄与する分野の解説的記事、この場合特に著者の意見や見解を盛り込んだ入門的にわかり易く説明したもの。

1.4 参考資料

粉体工学に関連する研究や調査などのメモ、記録、あるいは装置の設計、運転、測定等に必要と思われる内容をもつもの、粉体工学に関連する問題に対する意見あるいは討論、本誌に発表された研究論文に関する補遺あるいは意見を記述したもの。

1.5 文献紹介

粉体工学に関連する文献の紹介、紹介者の意見や批判を適当におりませたもの。

1.6 随筆

1.7 その他

2. 原稿の編集

1) 研究報告および技術報告につきましては査読委員の査読結果に従って訂正を求めることがありますので御協力下さい。

2) 原則として年1回発行します。

3) 抜刷を御希望の場合は編集事務局へ御連絡下さい。実費にてお願いいたします。

4) 掲載済の原稿は返却いたします。

5) 掲載しました原稿に対しては若干の稿料を送らせていただきます。ただし、研究報告および技術報告は原則として抜刷50部贈呈し、稿料は支払いません。

◎連絡先

〒573 枚方市招提田辺1丁目9番地

ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所

“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8年10月末日

原稿締切 平成8年7月末日

編集後記

*平成6年8月24日(木)東京のサンシャインプリンスホテルで開催された「第28回 粉体工学に関する講演討論会」の内容を本誌の特集として掲載した。

*メインテーマとして“粉体プロセスのオンライン計測”をとりあげ、各種計測技術の現状と展望、実際の応用例および問題点等について述べていただいた。特に今回は技術情報として「静電気を利用した粉体流量計測」および「粉体プロセスへのトモグラフィの応用」についての研究紹介がなされた。

*本年も残り少なくなってきたが、平成7年は“阪神大震災(兵庫県南部地震)”，“オーム関連事件”と激動の一年であったように思う。科学・技術の進歩の著しい今日において、かくも多くの犠牲者を出したことを想う時、まだまだ解決しなければならない問題が山積していることを痛感すると共に、お亡くなりになった方々のご冥福を祈る次第である。

(F. N)

“粉 砕” No. 39 1995年

平成7年11月27日

印刷

平成7年11月30日

発行

編集発行責任者

横山 豊和

発行所

ホソカワミクロン株式会社

粉体工学研究所

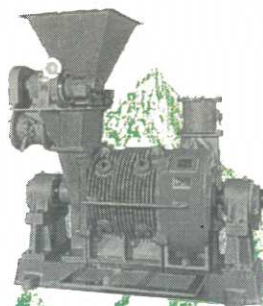
大阪府枚方市招提田近1丁目9

印刷所

ナニワ印刷株式会社

大阪府北区天満1丁目9-19

最高峰を形成する製品群 山麓に広がる周辺技術 粉体技術のホソカワ



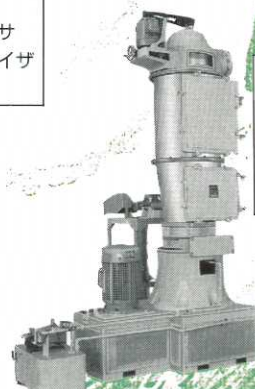
粉砕

スーパーミクロンミル
カウンタージェットミル
ACMバレルライザ他



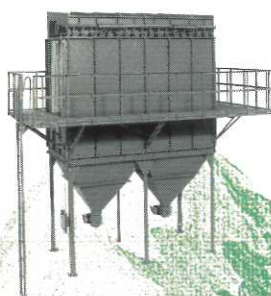
混合

ナウタミキサ
タービュライザ
他



乾燥

ミクロンドライヤ
ナウタミキサNXV型
ソリッドエア
トーラスディスク他



集塵

パルスエアー
DR型ダストコレクタ
ミストロンコレクタ他



分級

ミクロンセパレータ
ターボプレックス他



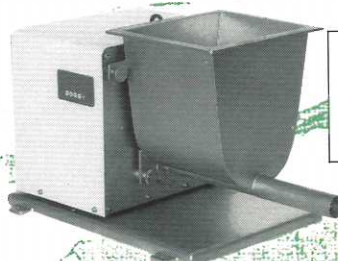
測定

イースパートアナライザ
パウダテスタ
コヒテスタ他



空調

ハイクリーンユニット
防虫防塵システム
他 クリーンルーム関連機器



供給排出

ファイントロンFT型
アクチロン
マイクロフィーダ他



造粒

アグロマスタ
ファーマバクタ
ギャベライザ他

その他、当社は各種粉体機器を豊富にとり揃えています

ハウターテクノロジーのハイオニア



ホソカワミクロン株式会社

粉体システム事業本部

環境システム事業本部

〒541 大阪市中央区瓦町2丁目5-14 TEL.(06)233-3960 FAX.(06)229-9250

〒173 東京都板橋区板橋3丁目9-7 TEL.(03)5248-5700 FAX.(03)5248-5709

〒541 大阪市中央区瓦町2丁目5-14 TEL.(06)233-3962 FAX.(06)229-9254

〒173 東京都板橋区板橋3丁目9-7 TEL.(03)5248-5720 FAX.(03)5248-5729