

# 粉 砕

THE MICROMERITICS

No. 37 1993



**ホリカワミクロン株式会社**  
**粉体工学研究所**

|        |                                                                                                    |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 【巻頭言】  | ローリングストーン……………大 阪 大 学 辻 裕………… (2)                                                                  |
| 【研究報告】 | 二次元逆円錐型移動層における<br>粒子速度分布の測定……………北 海 道 大 学 篠原 邦夫………… (4)<br>札幌市役所 村瀬 利英                             |
| 【研究報告】 | 噴流層エアフィルターのパフォーマンスとメカニズム…工業技術院名古屋工業所 宇敷 建………… (12)<br>技術試験所 佐藤 輝幸<br>京 都 大 学 三木 裕貴<br>太田 洋<br>江口 彌 |
| 【研究報告】 | 粉体の無電解メッキ……………姫 路 工 業 大 学 廣田 満昭………… (22)<br>鈴木 道隆<br>大島 敏男<br>関 ノ ー リ ッ 栗山 靖隆                      |
| 【参考資料】 | 管径をステップ状に拡大させる空気輸送管…………大 阪 産 業 大 学 森川 敬信………… (28)                                                  |
| 【総 説】  | 1 次元および 2 次元粒子ランダム<br>分散系の空間構造……………豊 橋 技 術 科 学 大 学 後藤 圭司………… (31)                                  |
| 【解 説】  | 混合粉碎の効果と工学的利用法……………東 北 大 学 齋藤 文良………… (37)<br>柳 鎬 鎮                                                 |
| 【総 説】  | 乾燥操作の基礎理論 (Ⅱ) …………… 桐 栄 良三………… (46)                                                                |

## ＜特 集＞ シミュレーションの粉体技術への応用

|                                                               |  |
|---------------------------------------------------------------|--|
| ここまでの粉粒体シミュレーション                                              |  |
| —アニメーションで見る粉粒体流動現象—…………大 阪 大 学 辻 裕………… (70)                   |  |
| 集塵における計算機シミュレーションの応用…広 島 大 学 吉田 英人………… (79)                   |  |
| 粉体成形への計算機シミュレーションの応用…京 都 大 学 島 進………… (88)                     |  |
| 粉碎におけるシミュレーションの応用……………ホソカワミクロン 関 横山 豊和………… (95)               |  |
| 粉体層の吸音特性と分布定数回路を<br>用いたシミュレーション……………松 下 電 工 関 奥平 有三………… (105) |  |

|        |                                                                     |
|--------|---------------------------------------------------------------------|
| 【ニュース】 | つくば粉体技術開発センター…ホソカワミクロン 関 東京・粉体システム事業部………… (111)                     |
| 【随 筆】  | 江戸期鉾山で使われた粉碎道具<br>—砕女石について—……………大 東 化 成 工 業 鶴田 榮………… (115)          |
| 【総 説】  | 線爆発法による金属および<br>セラミック微粒子の作製……………久留米工業高等専門学校 伊藤 普………… (124)<br>馬越 幹男 |

|         |                                                   |                            |
|---------|---------------------------------------------------|----------------------------|
| 【新製品紹介】 | 半湿式造粒機「ギアペレタイザー」……………ホソカワミクロン ㈱                   | ビーベックス<br>プロジェクト……………(136) |
|         | 連続式混合・混練造粒機「エクストールド・オー・ミックス」                      |                            |
|         | 乾式造粒機「ファーマパクター」乾式造粒機「コンパクター」                      |                            |
| 【新製品紹介】 | 流動乾燥造粒機ラボタイプ……………ホソカワミクロン ㈱                       | 粉体工学研究所……………(141)          |
| 【新製品紹介】 | 粒子帯電量分布測定装置の改良について……………ホソカワミクロン ㈱                 | 粉体工学研究所……………(147)          |
| 【新製品紹介】 | 高洗浄脱臭装置<br>ホソカワハイクリーンユニット……………ホソカワミクロン ㈱          | 空調システム部……………(151)          |
| 【新製品紹介】 | 高性能ミスト捕集機<br>ミストロンコレクター……………ホソカワミクロン ㈱            | 技術開発部……………(157)            |
| 【新製品紹介】 | ホソカワミクロン<br>低騒音型実験室用バンタムミル (AP-BL)……………ホソカワミクロン ㈱ | 技術開発部……………(159)            |
|         | ホソカワニュース……………                                     | (161)                      |

|          |                         |      |
|----------|-------------------------|------|
| 豆 ニ ュ ース | 第26回 粉体工学に関する講演討論会…………… | (94) |
|----------|-------------------------|------|

|        |                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 特許一言メモ | 「カップ酒」事件 (No.131)……(27) 特許料の値上げ (No.132)……(30) サービスマークの出<br>願件数 (No. 133)……(45) 「チキンラーメン」事件 (No. 134)……(87) 実用新案は無審査に<br>(No. 135)……(104) 研究者にも特許研修 (No. 136)……(110) 著作権法の改正案 (No. 137)<br>……(110) 商標権のトレード仲介 (No.138)……(123) 新しい公報のフロントページ (No.139)<br>……(140) 知的所有権保険 (No. 140)……(150) |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

#### Original Reports:

|                                                                                                     |                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| • Measurement of Descending Velocity of Particles within<br>Two-dimensional Conical Moving Bed…………… | K. Shinohara……………(4)<br>T. Murase                               |
| • On the Mechanism and the Performance<br>of a Spouted-bed-air-filter……………                          | K. Ushiki……………(12)<br>H. Miki<br>H. Ota<br>W. Eguchi<br>T. Sato |
| • Electroless Plating on Powder……………                                                                | M. Hirota……………(22)<br>Y. Kuriyama<br>M. Suzuki<br>T. Oshima     |

|       |                                                |
|-------|------------------------------------------------|
| 【表 紙】 | つくば粉体技術開発センター<br>(関連記事を 111 頁に掲載していますので御参照下さい) |
|-------|------------------------------------------------|

# ローリングストーン



辻 裕\*  
Yutaka Tsuji

粉粒体の世界で今後も仕事を続けることは確実なので、自己紹介のつもりで本稿を書くことにした。いささか自己宣伝臭くなることをお許し願いたい。

私の専門は混相流とりわけ固気二相流ということになっている。しかし大阪府大の大学院生時代から阪大へ就職して暫くは单相の乱流境界層や遷移の問題にのみこんでいた。学位も乱流境界層のテーマで取得した。学位を取得した頃、海外での研究生生活の体験をしたくなり、当時、境界層の分野では最高の権威といわれたシュリヒティング (H. Schlichting) 教授に直接手紙を書いたのである。誰の紹介もなんのコネもなく全くの飛び込みである。シュリヒティング教授はゲッチンゲン航空研究所の所長を引退した直後の頃で、快く私を拾い上げてくれ、乱流研究で著名なロッタ (J. C. Rotta) 先生のもとで研究するチャンスを与えてくれた。この環境は、当時の乱流の世界を知る人から見ると最高のものの一つと言えた。ところが皮肉なことに、1年間のゲッチンゲン滞在がそのようなテーマに見切りをつけるきっかけになった。ロッタ先生からは研究者としての生き方の面で個人的に非常に大きな影響を受けた。なにしろ高校も大学もでず独学で乱流の第1人者になった人物である。通例であれば、尊敬する研究者からテーマのヒントを得て、帰国後その方面の研究に磨きをかけるところである。にも関わらず、なぜテーマを変える気になったのか。その理由は、今はやりの言葉で述べれば、乱流におけるCOE (Center of Excellence) の姿をゲッチンゲンでじかに見せられ、阪大で一人細々と乱流に取り組む自分に限界を感じたのである。世界中から乱流の関係者 (権威から中堅、若手まで) がゲッチンゲンに寄り情報を交換する様子を垂ぜんの思いで見た。その中には日本の乱流研究の大先生方もよく訪問され、その度に案内係をさせら

\* 大阪大学工学部産業機械工学科  
(〒565 吹田市山田丘2番1号)  
Tel (06) 877-5111(代)

れた。研究には自己満足の面もあるが、同時に競争にさらされる面もある。ゲッチンゲンの乱流研究の姿を見て、とても太刀打ちできないと感じた時、阪大の研究室（森川敬信教授）の主要テーマである空気輸送および混相流に目が向いたのは自然であった。しかし空気輸送の研究が余りにも泥臭く見え、本格的に研究テーマとして取り組む価値があるのか迷ったのは確かである。ところが実際に首を突っ込んでみると、乱流分野ではやっていた微細構造を調べるという研究が輸送管路内では殆どなされていないことを知り、むしろ穴場を発見したような気になった。空気輸送管内において細かい流れの構造を調べて何になるのかという批判は絶えず耳にした。しかしそんな事にはお構いなしに、森川教授の支援のもとで、現象に対する興味から、がむしゃらに乱れの測定をした。ある意味では乱流から離れられなかった。レーザが使いやすくなったことも幸いした。今日、多くの混相流研究者が Turbulence Modification と称する粒子による乱れ変化について同様の実験をしている。これが解明されなければ混相流は解明できないという風潮ができる程この研究は盛んである。自分がやり始めた頃に比べ大きな違いである。混相流の研究がこの方向を向いて現在進展しているのを見る時、混相流に鞍替えしてよかったとつくづく思うのである。と同時に問題点が細くなり、白紙に絵を描くようなかつての快感を持てなくなり、この研究に対する意欲が徐々に薄れるのを感じた。

森川教授の研究室を継いだ頃から2度目の転換の時期がきた。つまり粉粒体流動のシミュレーションに本格的に取り組むことにしたのである。今回は研究室の現在のスタッフに強力に支えられたもので、研究の主役は彼ら若手スタッフである。自分自身も一貫して個々の粒子を追跡する手法にこだわり続けながら、若い頃から計算機による粒子運動のシミュレーションには手をつけ、構想を暖めてきた。計算機的能力に大きく依存するこの方法にはいろいろと問題点や限界があるため、種々の批判を

耳にしたが、例によって外部の意見に影響されることなく信念をもって計算をしてもらった。幸運にも流動層の計算で面白いようにオリジナルな結果が出始めたのである。気泡、スラグ、粒子クラスターの発生などが個々の粒子の追跡から計算できるのだ。従来の研究にない特色があることを専門家に教えていただいた次第である。流動層の分野でどのような研究がこれまでなされてきたのか、計算をやり始めた頃には全然といってもよいくらいサーベイをしていなかった。我々の興味は、粒子間相互干渉や粒子・流体相互干渉が現象を支配する力学系のシミュレーションにあり、流動層は単なるイグザンプルなのである。研究の真の評価は別として、ともかく自分の研究室の研究が一部かもしれないが、粉体関係者の間で話題になったことを素直に喜んでいる。

ここで一つ面白いと思う事がある。我々は企業の関心や実用面のことなど、ほとんど意識しなかった。またそのようなことを考える知識も持ちあわせていなかった。力学的な扱いに関してはできるだけごまかしのない方法を追求しようとする気持は強かったが、あとは計算機をフルに活用して楽しもうという遊び心で今のシミュレーションを始めた。事実アニメーションなどを作って楽しんでいる。かつて研究していた空気輸送では、その実用性もよくわかっていたし、実用に結び付くようなテーマを提案しては企業の関心を買おうとした。しかし一度も成功しなかった。遊び心でやった研究が企業から注目され、実用を意識した研究が企業から見向きもされない。皮肉なことである。

私は一昨年、昨年と粉体の数値実験の夢を方々で語ってきた。流体と粒子の相互干渉の華麗な姿が、多少人々の興味を引いた。これがどこまで発展するか自分でも予測がつかない。もし十分な発展を見たならば、その時には転石苔むさずの精神でシミュレーションにおさらばし、新しいテーマに取り付きたい。ただし「永い間ご苦労さん！」と肩を叩かれる年になっているかも。

## 二次元逆円錐型移動層における粒子速度分布の測定

Measurement of Descending Velocity of Particles within  
Two-dimensional Conical Moving Bed

篠原 邦夫\* 村瀬 利英\*\*  
Kunio Shinohara Tosihide Murase

### Abstract

In order to describe velocity profile of descending particles inside a conical moving bed, colored tracer particles were dispersed and each tracer was pursued by means of a video camera and a motion analyzer. Varying operational conditions, the descending velocity was measured throughout the moving bed. As a result, the absolute value of the velocity increased in the radial direction and the circumferential velocity became maximum in between the central axis and the inclined wall. The radial velocity decreased with larger angle from the axis. These experimental trends were expressed by assuming a sinusoidal variation of the peripheral velocity and incorporating it into a continuity equation. Thus, the radial velocity was given as a function of radius and inclination angle to yield combined descending velocity. Taking into account the gap between experimental and calculated discharge rate due to vertical wall friction, the multiplication of measured values by 2.5 resulted in satisfactory agreement.

### 著者摘録

逆円錐型移動層内の粒子流下速度分布を定式化するため、透明な二次元装置により、分散した個々のトレーサー粒子の軌跡を経時変化としてビデオカメラで撮影した。その接写像を基に、モーションアナライザーを用いてコマ送りにより各位置での速度を測定した。種々の操作条件下で速度分布を測定し、円柱座標系で、半径方向速度は容器下方ほど絶対値が大きく、円周方向速度は中心軸上と壁面でゼロとなりその中間で最大になることがわかった。その際、半径方向速度は壁面に近づくにつれ減少する。これらの測定結果は、円周方向速度が正弦波状に変化すると仮定し、それを連続の式に代入して半径方向速度の分布を定式化することができた。実流量を誘導式によるそれと比較検討した結果、測定した壁面での粒子流下速度は、内部のその約2.5分の1に小さくなっていることがわかった。それを補正すると、全ての速度測定データがほぼ近似式で表現できた。

### 1. 緒言

粉粒体を取り扱う各種工業プロセスにおいて、粉粒体の貯蔵・供給や大型反応装置内の粉粒体流動操作は不可欠である。とりわけ、移動層内での粒子降下速度は、粒子の滞留時間分布による粉末製品の品質変動や気固接触

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

\*\* 札幌市役所施設部

効率と密接に結びついているため、化学工業プロセスの高度化、高品質化にともない、その研究の重要性は増大している。

しかし従来は、容器からの粉粒体の閉塞限界や流量、更には容器内の不動域や流動現象の単なる観察が多く、容器の設計や最適流動操作の検討に使える流動模様の数式表現は未だ少ない<sup>1-3)</sup>。これは、環境や条件により複雑な挙動を示す粉粒体の力学的物性の評価および広義の流体としての流動特性が十分に解明されていないからである。

そこで本研究では、透明な逆円錐型の二次元容器を用い、種々の操作条件下で個々の着色トレーサ粒子の速度分布を直接測定し、連続の式を基に容器内の円錐頂点からの半径及び円周方向における流下速度分布の近似式を検討した。

## 2. 基礎的考察

流体力学的に粉粒体の流動を扱うと種々の問題点はあるが、数式表現のため近似的に Fig. 1 に示す二次元円柱座標系で、粒子と垂直壁との摩擦効果を無視して、奥行き  $z$  方向に速度分布を持たないとすると、物質収支から次の連続の式が成り立つ。

$$r\partial\rho/\partial t + \partial(r\rho v_r)/\partial r + \partial(r\rho v_\theta)/\partial\theta = 0 \quad (1)$$

移動層のような定常流で、層内の粒子の高密度  $\rho$  がほぼ一定とすると、(1)式は次のように簡略化される。

$$\partial(v_r r)/\partial r + \partial(v_\theta r)/\partial\theta = 0 \quad (2)$$

本来ならば、ここで運動量収支による運動の式も成立するはずであるが、粉粒体の流体としての特性が不明なので、次のような円周方向  $\theta$  での速度変化に関する数式

モデルを仮定する。すなわち、 $\theta$  方向への速度  $v_\theta$  は軸対称な流れなので中心軸と流れに垂直な壁面でゼロという境界条件を用い、頂点から半径方向  $r$  では流路の拡大により増大すると考えると、次式のように表現できる。

$$v_\theta = A \cdot r^n \cdot \sin B\theta \quad (3)$$

ここで、 $n$  は正の値をとり、 $B$  は次式で定義される。

$$B = \pi/\theta_w \quad (4)$$

そこで、(3)式を(2)式に代入して積分すると、

$$rv_r = -AB\cos B\theta \cdot r^{n+1}/(n+1) + c \quad (5)$$

従って、(5)式から、中心軸上  $\theta=0$  で  $v_r=v_{r0}$  とし、 $n \neq 1$  だから、

$$v_r = v_{r0} + ABr^n(1-\cos B\theta)/(n+1) \quad (6)$$

流出口  $r=r_0$  では、流出速度  $v_r=v_{r0}$  は、中心で  $v_{r0}=v_{r0c}$  として、(6)式から、

$$v_{r0} = v_{r0c} + ABr_0^n(1-\cos B\theta)/(n+1) \quad (7)$$

従って流量  $W_0$  は、 $v_{r0}$  と逆向きに定義されているから(7)式を用いて、

$$W_0 = -2\rho r_0 z \int_0^{\theta_w} v_{r0} d\theta \quad (8)$$

$$= -2\rho z r_0 \theta_w [v_{r0c} + ABr_0^n/(n+1)] \quad (9)$$

任意の半径位置  $r$  でも、同様にして

$$W_r = -2\rho z \theta_w [v_{rc}r + ABr^{n+1}/(n+1)] \quad (10)$$

各断面では物質収支により流量が等しいはずだから、(9)式と(10)式を等置して、中心軸上の速度  $v_{r0}$  について整理すると、

$$v_{r0} = (r_0/r)v_{r0c} + AB\{(r_0/r)^{n+1}-1\} \cdot r^n/(n+1) \quad (11)$$

ここで、 $v_{r0c}$  は(9)式から、

$$v_{r0c} = -W_0/(2\rho z r_0 \theta_w) - ABr_0^n/(n+1) \quad (12)$$

よって、(11)式と(12)式を(6)式に代入すると、流量  $W_0$  を基に、容器内の半径方向流下速度分布は、次式のように表現される。

$$v_r = -W_0/(2\rho z \theta_w r) - ABr^n \cdot \cos B\theta/(n+1) \quad (13)$$

故に、半径方向と円周方向の合成速度  $V$  は、(3)式と(13)式から、次式で与えられる。

$$V = \sqrt{(v_\theta^2 + v_r^2)} \quad (14)$$

## 3. 実験

### 3.1 装置

実験装置は、Fig. 1 に示すように、粒子の流下速度測定用の二次元逆円錐型移動層容器と、その上部に粒子供給用の貯蔵タンクが設置されている。移動層部は、透明な垂直壁に方眼紙を複写した OHP シートを張り付け  $x-y$  座標とした。頂角  $\theta_w$  は  $0^\circ$  から  $45^\circ$ 、流出口のスリット幅  $D$  は  $0$  から  $5$  cm、奥行き  $z$  も  $3, 6, 12$  cm と変えられる。また、上部タンクの排出管は矩形で、その開

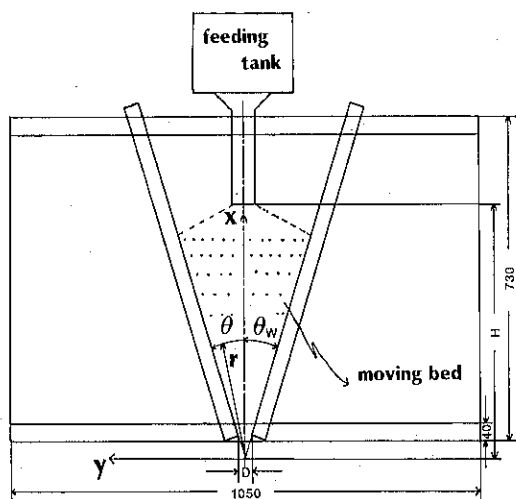


Fig. 1 Coordinates and apparatus

口部は移動層のスリット幅より広いので、流量は移動層底部のスリット幅で決まり、流下層高が一定に保たれる。流下層高Hは頂点から約60cm以下にできる。

流下速度の測定は、ハンディなビデオカメラで録画し、モーションアナライザーで測定した。

### 3.2 試料

用いた粒子試料は、ガラス球であり、粒子密度  $\rho_p$  は  $2.52\text{g/cm}^3$ 、粒子径  $d$  は16~20mesh で平均径1mmである。また、トレーサーとして黒インクで着色した同一粒子を作成した。供給粒子は、上部タンクに移動層部の容積の約3倍量を貯蔵した。

### 3.3 方法

実験の手順は、まず適当量のトレーサーを試料粒子中に混合・分散し、上部供給タンクから移動層用ホッパーに充填した後、流出口のゴム栓を取り外し、粒子の排出を開始する。移動層全域が流動し定常状態になってから、ビデオカメラで流動部を7分割して接写した。これは、個々のトレーサー粒子が判別できる視野を確保するためである。照明に注意し、シャッタースピードは1/500秒で行った。録画映像をモーションアナライザーでコマ送りで再生し、各トレーサー粒子が任意の点から縦軸x方向に1cm移動したときの前後の座標値を読み、コマ送りの回数を記録した。1コマは1/60秒である。また、同時に流出口からの粒子群を約1秒間ピーカーで採取し流量W<sub>o</sub>を求めた。

実験条件として、Table 1に示す通り、移動層部の寸法を5種類変えて行った。実験番号No. 2が標準条件である。頂角が33°以上では死領域が形成された。

Table 1 Experimental Conditions

| Run No. | z [cm] | H [cm] | D [cm] | $\theta$ [rad] | W <sub>o</sub> [g/s] |
|---------|--------|--------|--------|----------------|----------------------|
| 1       | 6      | 53     | 2      | 0.288          | 1373                 |
| 2       | 12     | 53     | 2      | 0.288          | 3179                 |
| 3       | 12     | 53     | 1      | 0.288          | 806                  |
| 4       | 12     | 53     | 2      | 0.227          | 3362                 |
| 5       | 12     | 40     | 2      | 0.288          | 2557                 |

### 3.4 計算処理

トレーサー粒子の合成速度Vを、x-y座標上で次式により計算し、それぞれの座標での速度測定値とした。

$$V = -\sqrt{(\Delta x^2 + \Delta y^2)} / (1/60) \quad (15)$$

分散粒子は時々移動層の奥行き内部に入り込み壁面で追跡できなくなるが、その軌跡は流線に対応し、Fig. 2

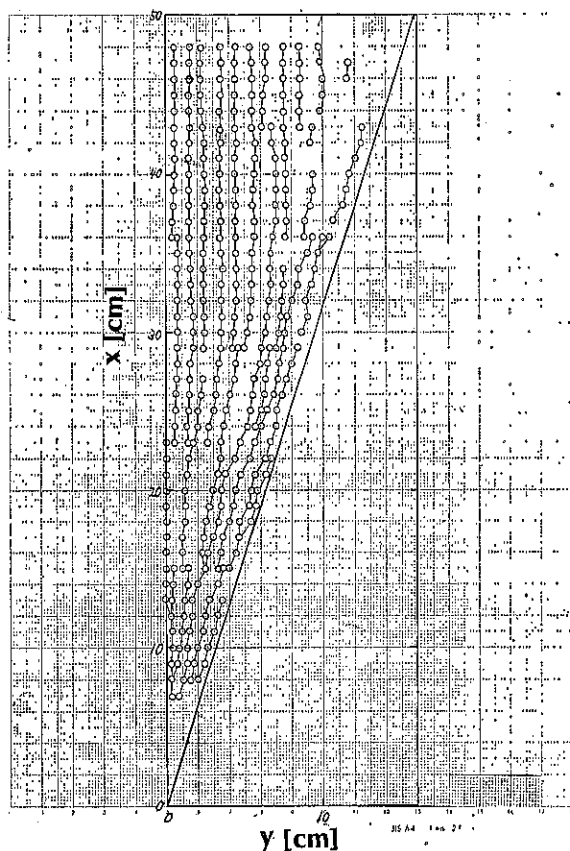


Fig. 2 Trajectories of descending particles

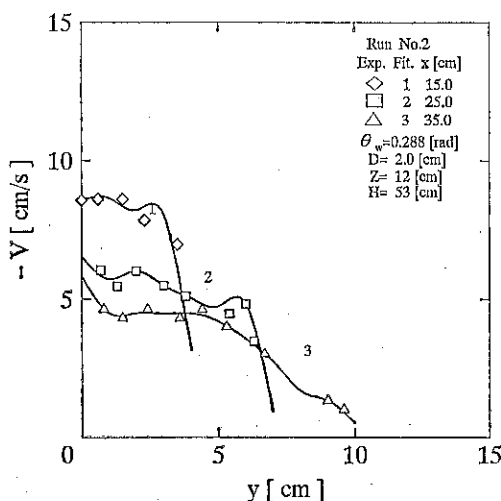


Fig. 3 Contour lines of particle velocities on x-y coordinate

に示すようにほぼ円錐の頂点に向かっていくようであった。そこで、解析上  $r-\theta$  の円柱座標が現象の表現に便

利と考え、次式により  $x$ - $y$  座標の速度測定値を変換した。ただし、移動層は軸対称だから左半分を第一象限に設定し中心軸を  $x$  として、そこから円周方向角  $\theta$  をとることとした。

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (16)$$

$$\theta = \tan^{-1}y/x \quad (17)$$

$$v_r = v_y \sin \theta - v_x \cos \theta \quad (18)$$

$$v_\theta = v_y \cos \theta + v_x \sin \theta \quad (19)$$

このようなランダムな位置での速度データを2.の基礎的考察で得られた計算式との相関に使うため、更に等高線作図用の市販ソフトを使いメッシュ状のデータに変換した。その変換の有効性を確かめるために、Fig. 3 に標

準条件 No. 2 での  $x$ - $y$  座標データとの比較を示す。等高線は実測値によく合っているので、円柱座標系での実測値から発生させた等高線の値を実験データに代用した。ただし、傾斜壁面の近傍では等高線作図の際の境界条件の数値の入れ方により速度値が多少変化するので、その辺りのデータは多少信頼性に欠ける。

## 4. 結果と考察

### 4.1 移動層寸法の効果

二次元容器の奥行きが半減する No. 1 では、標準条件 No. 2 に比較し、軸上や半径が大きな位置では垂直壁の

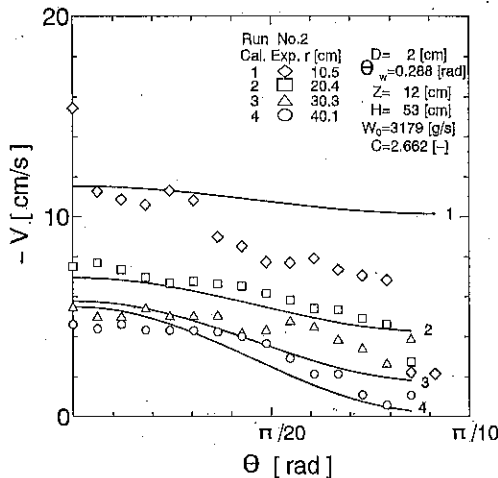


Fig. 4 Velocity profile of particles in circumferential direction on cylindrical coordinate

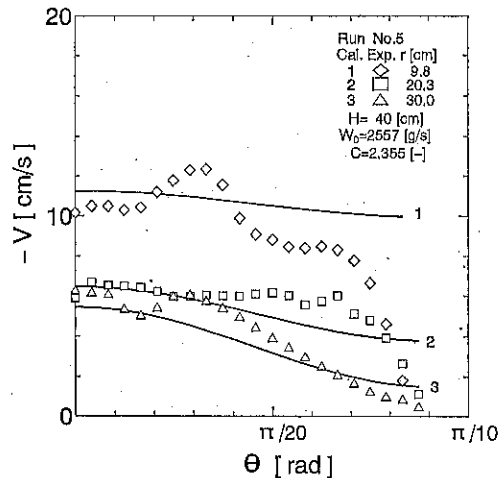


Fig. 6 Effect of bed height on particle velocity profile

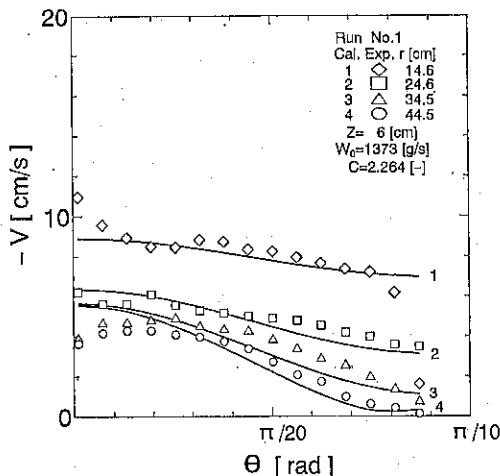


Fig. 5 Effect of bed depth on particle velocity profile

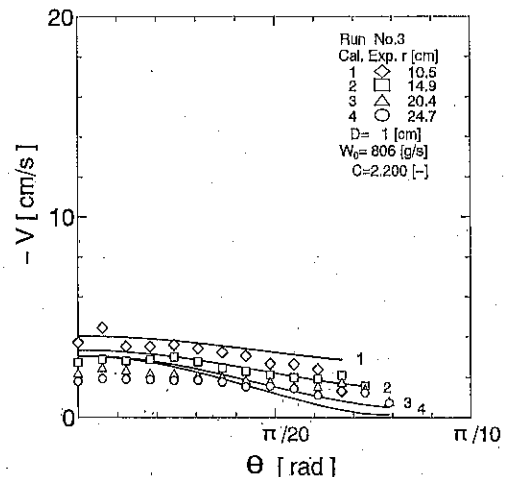


Fig. 7 Effect of slit width of discharge outlet on particle velocity profile

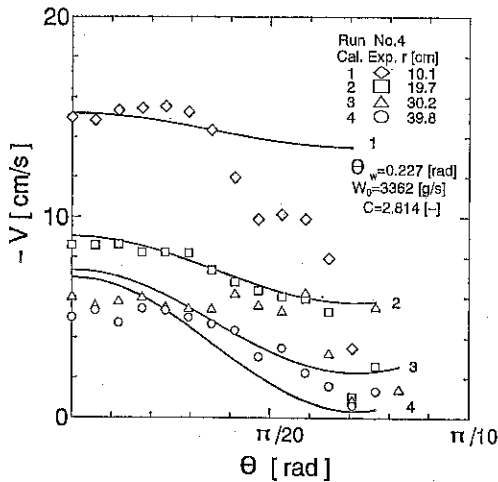


Fig. 8 Effect of apex angle on particle velocity profile

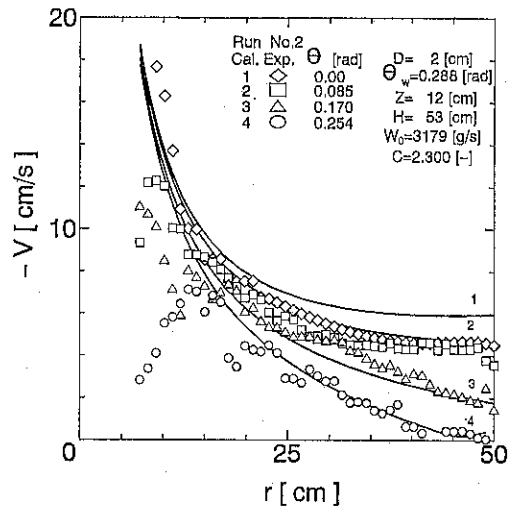


Fig. 10 Variation of stream velocity in  $r$  direction with Run No. 2

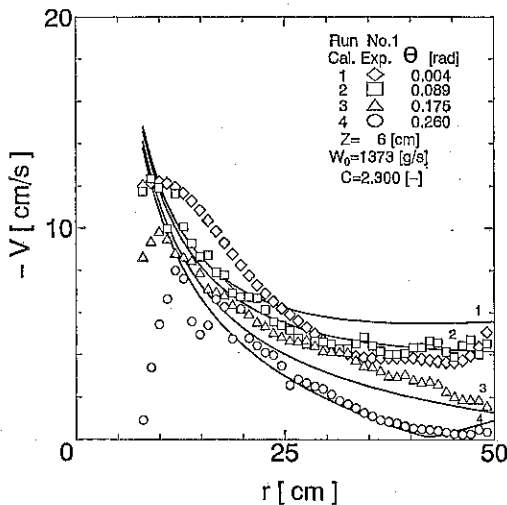


Fig. 9 Variation of stream velocity in  $r$  direction with Run No. 1

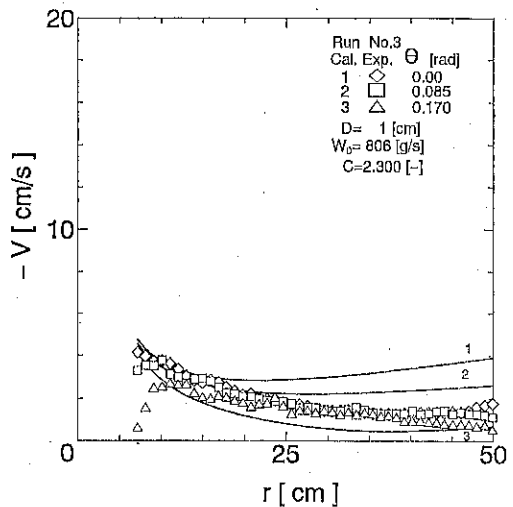


Fig. 11 Variation of stream velocity in  $r$  direction with Run No. 3

影響で速度が小さくなると考えられるが、Fig. 4 と Fig. 5 を比較すると、大差ないので、 $B=12\text{cm}$  を採用した。

供給口位置が低くなると、低層高により粉体圧の影響が小さくなり、より二次流れに近くなると考えられるが、Fig. 6 に示すように、 $40\text{cm}$  では標準条件の  $60\text{cm}$  の時と傾向にほとんど違いが見られない。よって、奥行や頂角の効果に関連して、この程度の供給口高さでは速度分布の形に影響のない範囲と考える。

流出口スリット幅の縮小により排出流量が減少し、Fig. 7 のように、流下速度が減少するが、速度分布の形は似たようなものである。

排出ホッパーの頂角が減少すると、Fig. 8 に示すように、流量の微増に伴い同じ半径位置で流下速度はやや大きくなる。速度分布の形も似ている。

#### 4.2 計算式との比較

円柱座標系での換算データを用いて、基礎的考察で得られた円周方向速度式及び合成速度式との比較検討を行った。

標準条件 No. 2 のデータに付いて、(3)式に基づき円周速度  $v_\theta$  と  $\sin B\theta$  の関係をプロットすると、Fig. 14 のように、各半径位置でほぼ直線になった。そこで、

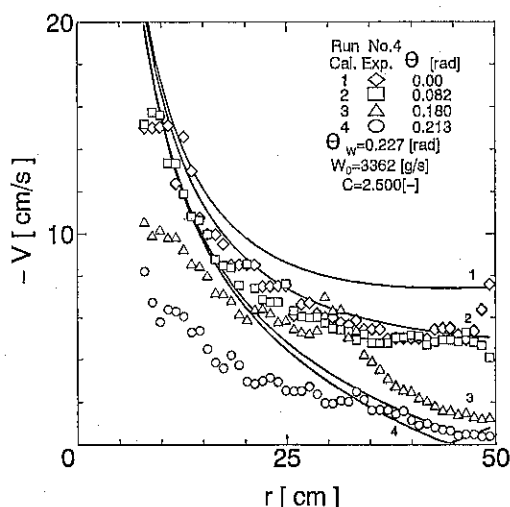


Fig. 12 Variation of stream velocity in  $r$  direction with Run No. 4

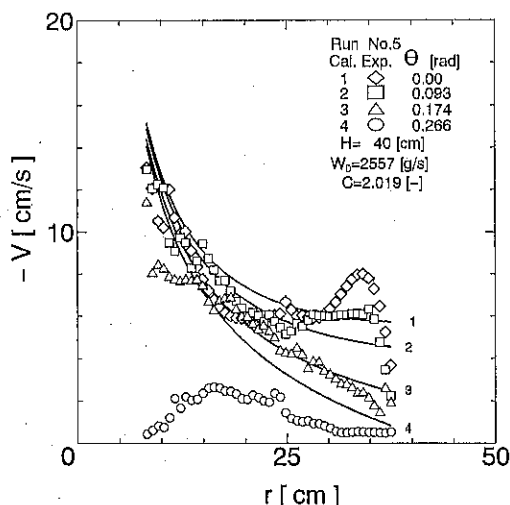


Fig. 13 Variation of stream velocity in  $r$  direction with Run No. 5

$\sin B\theta=1$  の  $v_\theta$  の値を  $r$  に付いてプロットすると、**Fig. 15** のように、べき  $n$  の値はほぼ 1、係数  $A$  は 0.012 と見せた。すなわち、 $v_\theta$  は半径方向での円弧の増大ないしは流路断面積に比例して変化することがわかる。よって、(3)式の円周速度は次式になった。

$$v_\theta = 0.012r \cdot \sin B\theta \quad (20)$$

よって半径方向速度  $v_r$  は、(13)式から、次式で与えられることになる。

$$v_r = -W_o / (2\rho z\theta_w r) - 0.006B \cos B\theta \quad (21)$$

従って、合成速度  $V$  が(20)式と(21)式を(14)式に代入して、

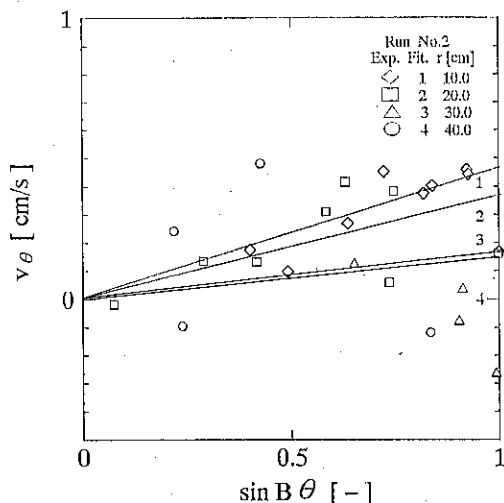


Fig. 14 Plots of  $v_\theta$  vs.  $\sin B\theta$

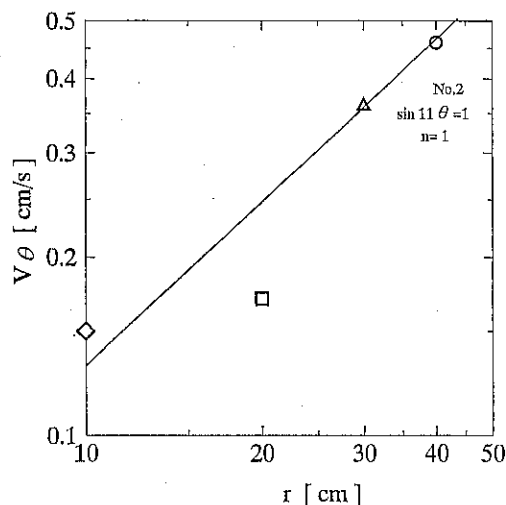


Fig. 15 Plots of  $v_\theta$  vs.  $r$

種々の実験条件について計算された。その結果、計算値は、実測値の約 2 ないし 3 倍になった。これは垂直壁面での滑り速度が、内部の平均速度に比較し、壁面摩擦の効果でかなり小さくなっているためと考えられる。そこで、 $v_\theta$  および  $v_r$  の計算値と実測値の比を  $C$  として、各実験条件内の平均の倍率  $C_{av}$  の値で計算値を除した補正值で計算曲線を描き、実測値と比較した。すなわち、 $v_\theta$  は(3)式から

$$v_{\theta, \text{exp}} = (Ar \cdot \sin B\theta) / C \quad (22)$$

また、 $v_r$  は(13)式から

$$v_{r, \text{exp}} = -[W_o / (2\rho z\theta_w r) + AB \cos B\theta / 2] / C \quad (23)$$

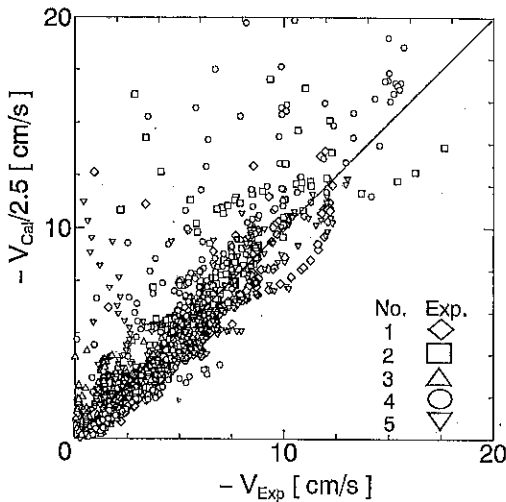


Fig. 16 Comparison between experimental and computed results of descending velocity

ここで、先に Fig. 15 で得られた A の値 0.012 は A/C に相等することになる。従って、実測値  $V_{exp}$  に対応する合成速度の計算曲線は次式で与えられる。

$$V_{cal}/C = -\sqrt{\{(0.012r \sin \theta)^2 + (W_o/(2\rho z \theta_w r C) + 0.006Br \cdot \cos \theta)^2\}} \quad (24)$$

合成速度の円周方向での変化は、Fig. 4 から 8 に示すように、いずれの条件でも実験値、計算値ともに漸減する。半径方向では、Fig. 9 から Fig. 13 に示すように、流下方向の合成速度は顕著に減少する。全ての実験条件について  $C=2.5$  として流下速度の値を計算して実験値と比較・整理したのが Fig. 16 である。このようにして得られた計算曲線は、多少のばらつきは認められるが、概ね実測値に合っており、本近似式により移動層内の粒子流下速度分布を表現できることがわかった。

### 4.3 速度分布式について

逆円錐型の移動層では、粒子は大凡その頂点に向かう放射状流れになるが、流下速度分布の形としては、Fig. 17 に示すように、円周方向速度  $v_\theta$  が 20 式により中心軸から正の外向きで、半頂角の中間のところでも最大値を持つことがわかる。また、半径方向速度  $v_r$  は、中心軸から壁面方向で減少し、傾斜壁面  $\theta = \theta_w$  では  $v_\theta = 0$  で、粒子は滑り速度  $v_r$  を持ち、21 式から次式で与えられる。

$$v_r = -W_o/(2\rho z \theta_w r) + 0.006\pi r/\theta_w \quad (25)$$

しかし、頂角を大きくすると、粒子の内部摩擦角に対応してある角度で静止域が形成される。その時の半頂角が流下速度分布に関係する  $\theta_w$  の最大値と考えられる。

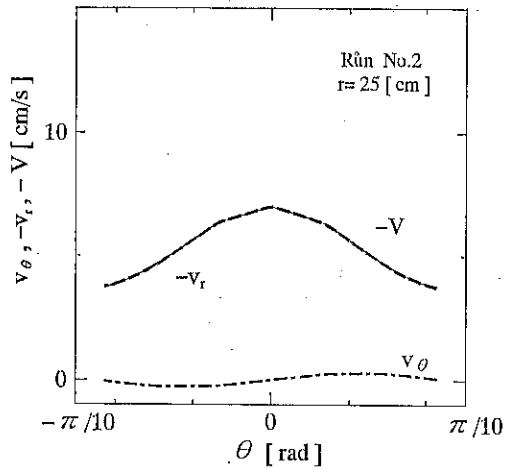


Fig. 17 Profiles of circumferential, radial and combined velocities

さらに、半径方向速度  $-v_r$  は頂点から上方に向かい減少し、21 式から、 $0 \leq \theta \leq \theta_w/2$  ではどこまでも正であるが、 $\theta_w/2 \leq \theta \leq \theta_w$  では  $\cos \theta$  が負になるから  $\theta = \theta_w$  の壁面で最大の半径位置  $r_{mx}$  で  $v_r$  が 0 になることになる。

$$r = \sqrt{\{-W_o/(0.012\pi\rho z \cos \theta)\}} \quad (26)$$

$$r_{mx} = \sqrt{\{W_o/(0.012\pi\rho z)\}} \quad (27)$$

通常、層高が高いほど流量  $W_o$  が大きく、27 式から  $r_{mx}$  は大きくなり安息角との兼ね合いもあるが、半径方向速度  $v_r$  の正の範囲が広がる。しかし一般的には  $r_{mx}$  以上の壁面層高もありうるから、本流下速度の近似式には自ずと適用限界のあることがわかる。

また、流出口の小さな No. 3 では、特に Fig. 11 ににおいて、 $-V$  が  $r$  の大きなところで増大する傾向がでる。これは、極端な所では 24 式から  $v_\theta$  による効果が相対的に効いてくるためであり、やはり近似式の限界を示している。

## 5. 結 言

二次元逆円錐型移動層において、透明垂直壁を通して分散トレーサー粒子を個別にビデオ撮影し、各点での粒子流下速度分布を直接測定した。その結果、次のことがわかった。

半径方向流下速度は流出口に向かい増大し、円周方向では漸減する。円周方向速度は正であり、中心軸と壁面で 0 となりその中間で最大となる。それらの合成流下速度は、半径方向速度とほぼ同じ値になる。この速度分布は、連続の式を基に、円周方向速度の正弦波状変化式を仮定することにより、近似的に表現することができた。

ただ、流量値に対応する計算速度値は、壁面効果により実測値の約2.5倍になった。これを補正することにより、移動層内の粒子降下速度分布を定式化することができた。

#### 使用記号

$A$  : 円周方向速度式の定数 [ $s^{-1}$ ]  
 $B$  :  $\pi/\theta_w$  で定義される定数 [—]  
 $c$  : 積分定数 [ $cm^2/s$ ]  
 $C$  : 壁面速度の補正值 [—]  
 $D$  : 流出口のスリット幅 [ $cm$ ]  
 $n$  : 円周方向速度式の定数 [—]  
 $r$  : 逆円錐容器の頂点からの半径 [ $cm$ ]  
 $t$  : 流出時間 [ $s$ ]  
 $v$  : 粒子速度 [ $cm/s$ ]  
 $V$  : 粒子合成速度で上向きの流下速度 [ $cm/s$ ]  
 $W$  : 質量流量 [ $g/s$ ]  
 $x$  : 移動層の頂点から中心軸上向きの座標軸 [ $cm$ ]  
 $y$  : 移動層の頂点から水平軸左向きの座標軸 [ $cm$ ]  
 $z$  : 二次元移動層の奥行き [ $cm$ ]  
 $\theta$  : 中心軸から左向きの円周方向角 [ $rad$ ]  
 $\rho$  : 粒子層の嵩密度 [ $g/cm^3$ ]

#### 添 字

$av$  : 平均値  
 $cal$  : 計算値  
 $exp$  : 実測値

$mx$  : 最大値  
 $o$  : 流出口  
 $r$  : 半径  
 $rc$  : 半径  $r$  の中心軸上  
 $ro$  : 半径  $r$  の流出口  
 $roc$  : 半径  $r$  の流出口の中心軸上  
 $w$  : 傾斜壁面  
 $\theta$  : 円周方向

#### 参考文献

- 1) "Modeling flow of bulk solids," J. R. Johanson; Powder Technol., 5, 93-99 (1971/72)
- 2) "Funnel flow in hoppers," T. V. Nguyen, C. E. Brennen, R. H. Sabersky; J. Applied Mech., 47, 729-735 (1980)
- 3) "Measurement and prediction of flow patterns of granular solids in cylindrical vessels," D. P. Graham, A. R. Tait, R. S. Wadmore; Powder Technol., 50, 65-76 (1987)

#### 謝 辞

本論文の取りまとめに当たって、議論に加わり再計算と作図をして頂いた本研究室4年生の佐藤公治君に感謝します。また、快くモーションアナライザーの便宜を計らって頂いた北海道工業開発試験所の千葉繁生主任研究官に謝意を表します。



# 噴流層エアフィルターの性能とメカニズム

On the Mechanism and the Performance of a Spouted-Bed-Air-Filter

宇敷 建一\*    三木 裕貴\*\*    太田 洋\*\*  
Kenichi Ushiki    Hirotaka Miki    Hiroshi Ota  
江口 彌\*\*    佐藤 輝幸\*  
Wataru Eguchi    Teruyuki Sato

## Abstract

The influences of gas velocity and/or bed depth on the airborne particle filtration performance of a spouted bed were examined. The measured results were compared with the predictions of a numerical model, and the filtration mechanism was discussed. To discuss the mechanism more exactly, the bed structure and the pressure distributions in a semi-circular spouted bed were measured. The prediction model was updated based on the measured bed structural parameters, and the predictions of the air-born particle concentration distributions were compared with the experimental results.

## 1. 緒 言

次世代の石炭火力発電技術としては、現在加圧流動床複合発電、石炭ガス化発電、トッピングサイクルなどの開発が進んでおり、さらにその先の技術として IGHAT, IGCASH や石炭ガスを用いた燃料電池複合発電が検討されている。これらのいずれに於ても、高温下でのガス精製が不可欠である。さらに、自動車その他で、ディーゼルエンジンからの廃ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  を低減しようとする末燃カーボンなどのダストが増大するが、その除塵の問題も、現在まだ解決に至っていない。本報では、ろ材の熱歪や溶融による破損問題を回避できる噴流層高温集塵方式について検討を行なうため、その第1歩として常温下で粒子捕集実験を試みた結果について報告する。すなわち、円筒部および円錐部からなるガラスビーズを層粒子とする噴流層により微細ミストの分離を試み、モデルによる計算との比較を試みた。さらに、従

来噴流層の層構造は反応工学の分野の研究者が行い、一方集塵の研究者はダストの流入量と流出量の測定のみを行い噴流層はブラックボックス扱いであったが、本研究では半円形断面の噴流層を用いて、同時に層構造を観察しつつ微粒子捕集を行いそのメカニズムの解明を試みた。その結果有用な知見を得たので以下に報告する。

なお、本報で検討する粒子層集塵は、上記以外に例えば粉碎原料をろ材とした微粉碎時の集塵装置への応用なども考えられる。

## 2. 実験装置と方法

### 2.1 円筒部および円錐部からなる噴流層によるミスト分離実験

通常の、円筒部および円錐部からなる噴流層の、挙動とミスト分離性能を測定するために、用いた噴流層ミスト分離器の形状および寸法を Fig. 1 に示す。円筒部はガラス、円錐部はステンレスでできている。円錐部の底には径17mmの穴のあいたオリフィス板が取り付けられてあり、穴から層粒子がこぼれ落ちないように20メッシュの金網がオリフィスに付いている。層粒子としては、耐摩耗性の優れた無アルカリガラスビーズを用いた。ガラスビ

\* 工業技術院名古屋工業技術試験所  
(〒462 名古屋市北区平手町1)  
Tel. (052) 911-2111

\*\* 京都大学工学部化学工学科  
(〒606 京都市左京区吉田本町)  
Tel. (075) 753-5560

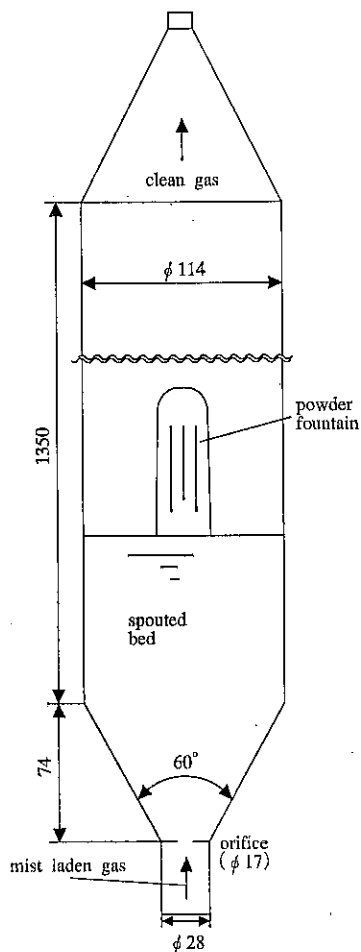


Fig. 1 Dimensions of the experimental apparatus.

ーズの真密度は  $2600 \text{ kg/m}^3$  で、粒子径は  $1.1 \text{ mm} \sim 1.7 \text{ mm}$  に分布しており、平均径は  $1.42 \text{ mm}$  であり、また最粗充填時の空隙率は  $0.41$  であった。

噴流層へ供給する微粒子としては DOP ミストを用いたが、これは層粒子へ付着したものが再飛散しにくく、かつ常温では蒸気圧が低くて微粒子であっても蒸発によって粒子径が測定中に変化しないためである。ここで DOP ミストは市販のガラスアトマイザを用いて噴霧により発生させたが、噴霧粒子径を一定にするため、恒温槽内で噴霧し、またマイクロチューブポンプで噴霧液を供給しアトマイザ内の液面を一定に保った。噴霧は過剰に発生させ、噴流層には一部のみ供給し、残りはフィルターを通して系外へ排出した。これは噴流層へ供給するミストの粒子径分布を変えることなく濃度を变化させることを可能にするためである。

送風機からの空気流中に上記ミストを混合し、噴流層

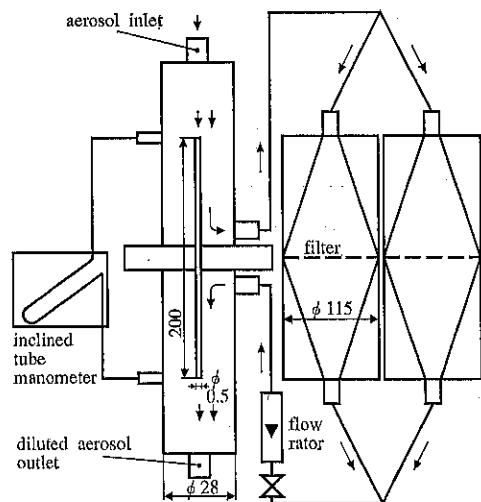


Fig. 2 Dilution apparatus.

へ供給した。噴流層を通過した気流は層粒子捕集用サイクロンおよび高性能ろ紙通過後系外へ排出される。ミストの測定は噴流層の入口および出口で等速吸引サンプリングを行なうことにより実施した。ミストの粒子径毎の濃度測定には BAUSH & LOMB 社製 40-1 型ガスカウンタを使用した。しかし、同測定機は  $350 \text{ 個/cm}^3$  以下の濃度でしか使用できないので、希釈装置を用いた。同装置の仕様を Fig. 2 に示すが、その希釈原理はサンプルガスを細管部と周囲部に分け、周囲部を通るガス中のミストをフィルターで除去した後再び細管を通過したガスと合流させる。細管を通過したガスの流量は、細管前後の静圧差を傾斜マンオメーターによって測定することにより求めた。入口ミスト濃度測定など、高濃度のミストを測定する時には希釈装置を 2 組直列に使用した。測定精度を保つため、希釈倍率はミスト濃度や測定粒子径範囲によって変化させた。

上記の測定回路とは別に、入口ミスト濃度を一定に保つため、デジタルダストカウンター（柴田科学器械工業製、MODEL P-5）を入口部に設置した。

以上により測定した入口、出口の粒子径毎のミスト濃度測定結果を用いて部分捕集効率を求めた。層高は  $100 \text{ mm} \sim 250 \text{ mm}$  の範囲で、またガス流速は  $0.6 \text{ m/s} \sim 1.5 \text{ m/s}$  の範囲で変化させた。

## 2.2 半円噴流層実験

実験装置のフローシートを Fig. 3 に示す。前節の場合と同様、供試微粒子としては、蒸発による粒子径変化が無視でき、再飛散の無い DOP ミストを用いた。まず DOP 液を噴霧塔内で噴霧し、それを加熱蒸発させ、残

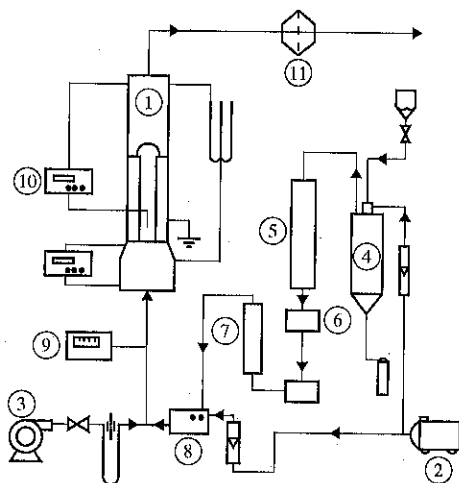


Fig. 3 Schematic diagram of the experimental apparatus.

1. semicircular spouted bed
2. compressor
3. blower
4. spray tower
5. evaporator
6. demister
7. cooler
8. ionizer
9. anemometer
10. digital dust indicator
11. filter

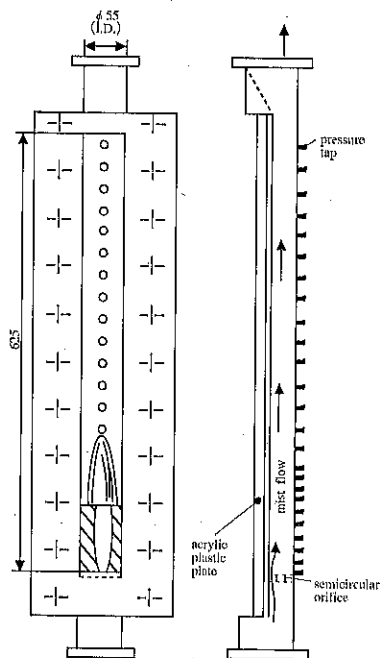


Fig. 4 Semi-circular spouted bed.

留ミストをミストエリミネーターで除去した後、冷却凝縮して供試ミストを発生した。供試ミストをイオナイザー (Environmental Research Corp. 製) で除電した後、ブロワからの主気流中に分散し、断面が半円で内部

の観察可能な噴霧層へ導いた。ここで、ミストの粒子径は  $0.9 \mu\text{m}$  で単分散であった。噴流層中でミスト粒子は層粒子に付着し捕集された。残りのミストは噴流層の下流のフィルターで捕集した。

Fig. 4 に半円噴流層の概略を示すが、材料は半円筒部が2インチのステンレス半円管とガラス平板、外枠とオリフィス板は真ちゅう製であった。半円筒外壁には圧力タップを 15mm または 30mm 間隔で設け、マンオメーターに接続可能となっている。なお、層外壁は接地されている。

層内での摩擦帯電による影響を回避するため、層粒子としては、鉄ショット (新東工業 K. K. 製) を使用した。同粒子は、比重 7.57、粒子平均直径  $1.02\text{mm}$  (SB-10)、 $760 \mu\text{m}$  (SB-6) である。ガラスビーズでなく鉄ショットを用いたのは、摩擦帯電が関与すると現象が複雑となるので、ここでは捕集機構を慣性等に限定し、より明確に捕集モデルの妥当性を検証するためである。なお層構造の検討には相馬標準砂も合わせて用いた。

噴流層入口および層内エアロゾル濃度はディジタル粉塵計 (柴田科学器械工業 K. K. 製) によって測定した。ここで層内濃度分布の測定では口径  $3\text{mm}$  の真ちゅう製プローブによってガスをサンプリングした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 円筒部および円錐からなる噴流層の性能測定結果

Fig. 5 にガス流量を増加させていった場合の圧力損

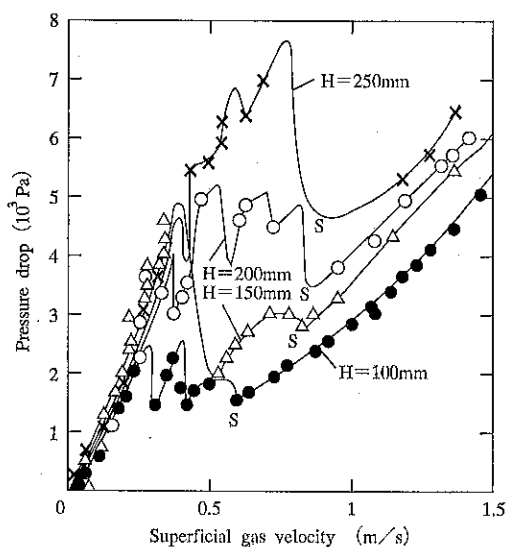


Fig. 5 Pressure behavior of the spouted bed.

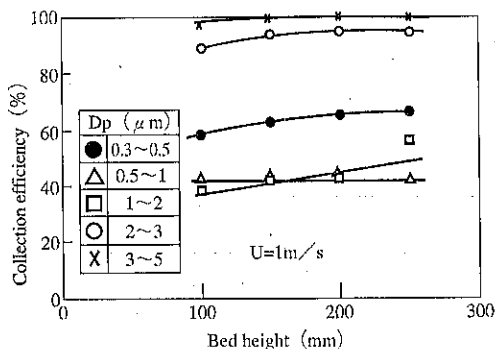


Fig. 6 The effects of bed height and mist particle size on the collection efficiency.

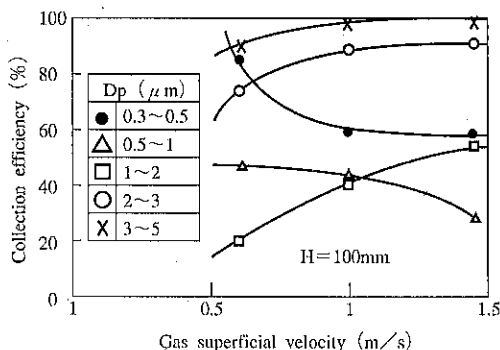


Fig. 7 The effect of superficial gas velocity on the collection efficiency.

失の変化を示す。パラメータは、充填時の初期層高である。当然ながら層高の大きいほど圧損も大きい。最初は単調に増加するが、固定層から安定なスパウトが形成され噴流層へ移る途中に圧力が不規則に変化する部分がある。これは、層底でスパウトの形成が始まるが、まだ上部まで開通しておらず、不安定だからである。このとき層高の不規則変動も観察された。噴流開始後は圧損はまた単調に増加する。観察による噴流開始速度を図中に記号Sで示すが、当然ながら層高と共に増大する。なお、測定は噴流可能最大層高以下で行った。ここで、層高を大きくすると流動層となるが、層粒子が粗な場合は荒い動きをして好ましくない。

Fig. 6 に層高およびミスト粒子径の捕集効率に及ぼす影響を示すが、 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$  の間で捕集効率が最小となり、それより粒子径が大きくなっても、小さくなくても捕集効率が高くなって行く。これは、ミスト粒子が大きい程慣性が働き、ミストが微細になるとクーロン力が働くためと思われる。なお、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$  以上では捕集効率はかなり高い。一方  $100\text{mm}$  以上の層高ではあまり層

高が大きくなっても捕集効率は増大しない。これは、慣性支配の場合、層底の層粒子とガス間の相対速度の大きいスパウト入口部でミスト粒子が殆ど捕集され、上部では余り捕集されないことが考えられる。層高が高い程クーロン力捕集の進行する環状部を通過するガスの割合が多くなるが、反面環状部の気流速度が増大し、クーロン支配の場合も層高の影響が小さいのではないかと推定される。層構造、流速分布、および捕集メカニズムの変化を同時に考慮したモデルを用いた詳細な検討は次節にゆずり、ここでは立入った議論は省略する。

Fig. 7 に空塔風速の捕集効率に及ぼす影響を示す。粒子径が  $1 \mu\text{m}$  以上のときは、流速の増大とともに捕集効率は増大する。一方粒子径が  $1 \mu\text{m}$  以下の場合は流速の増大とともに捕集効率は低下する。

### 3.2 理論モデルによる検討

Lefroy ら<sup>1)</sup> は、鉛直方向の圧力分布が余弦曲線となることを仮定し、スパウト内での粒子およびガスの運動量収支から、スパウト径、スパウト可能最大層高、ガスの層内速度分布およびスパウトの内空率分布などを与えるモデルを提出している。本報では同様の方法を用いて、噴流層内のガスの速度分布や層粒子の空率分布などを求めた。さらに、それらをもとにしてミスト粒子の捕集効率の理論値を計算した。

計算方法の詳細はここでは省略するが、その根拠となる4つの基礎式のみを次に示しておく。

#### 【気流の運動量収支】

$$\rho \frac{d}{dz}(\epsilon u_s) = -\epsilon \frac{dP_a}{dz} - \beta(u_s - v_s)^2 \quad (1)$$

なお  $\beta$  は粒子の流体抗力を表わす係数であり、ここでは Richardson & Zaki の式を用いた。

$$\beta = 0.33\rho(1-\epsilon)/D_c \epsilon^{1.78} \quad (2)$$

#### 【粒子の運動量収支】

$$\rho_c \frac{d}{dz}[(1-\epsilon)v_s^2] = -(1-\epsilon) \frac{dP_a}{dz} - \rho_c g(1-\epsilon) + \beta(u_s - v_s)^2 \quad (3)$$

#### 【環状部のガス収支】

$$u_o - \epsilon u_s = B u_{mf} (D_b^2/D_s^2 - 1) \sin(\pi z/2H) \quad (4)$$

ここで、 $B$  はスパウト壁圧力分布を余弦曲線と仮定して求めた Eq.(5) で与えられる圧力分布を実測の圧力分布と比較することによって求まる係数であるが、ここでは Lefroy らとは異なり Mathur ら<sup>2)</sup> の環状部の層最上部風速の経験式から係数  $B$  の値を定めた。

#### 【スパウト壁圧力の高さ方向分布】

$$P_a = (2/\pi) B \rho_c g H (1-\epsilon_a) \cos(\pi z/2H) \quad (5)$$

一方、噴流層内のミスト濃度分布および出口ミスト濃

度は上記 Eqs. (1)–(5)によって求まる噴流層内ガス速度分布と空隙率分布ならびに以下に述べる層粒子1粒によるミスト捕集効率を組み合わせ、前報<sup>3)</sup>と同様の方法によって、逐次数値計算することにより求めた。

ミスト捕集機構としては、慣性、拡散、重力、接触、静電気などが、一般に考えられる。

【慣性捕集】Schuch ら<sup>4)</sup>による計算値を内挿補間して求めた孤立一個球による捕集効率に Eq. (6)の空隙率補正項を乗じた値を使用した。同補正項は Tardos<sup>5)</sup> が拡散支配の場合について求めたものである。

$$F = \varepsilon / \{2 - \varepsilon - 1.8(1 - \varepsilon)^{1/3} + 0.2(1 - \varepsilon)^2\} \quad (6)$$

$$E_i = F \{St / (St + 2a)\}^b$$

【拡散捕集】拡散捕集効率としては、Rowe ら<sup>6)</sup>が広範囲の空隙率およびレイノルズ数に対して求めた充填層中の物質移動係数の式を利用し、次式を用いた。

$$E_d = \frac{4}{Pe} [K_1 + K_2 Pe^{1/3} Re^{1/3} / (1 + 4.65 Re^{-0.28})] \quad (7)$$

ただし、 $K_1 = 2 / \{1 - (1 - \varepsilon)^{1/3}\}$ 、 $K_2 = 2 / (3\varepsilon)$  である。

【重力捕集】重力捕集効率としては次の Paretsky<sup>7)</sup>の式を用いた。

$$E_g = 0.0375 G^{1/2} \quad (8)$$

【遮り捕集】遮り捕集効率も Paretsky<sup>7)</sup>による次式を用いた。

$$E_{int} = 6.3 N_{int}^2 \varepsilon^{-2.4} \quad (9)$$

【静電気捕集】クーロン力による捕集効率は、Nielsen ら<sup>8,9)</sup>による式に空隙率補正をして求めた。

$$E_c = 4 K_c \times Eq. (6) \quad (10)$$

ここで、

$$K_c = \frac{C_m Q_p Q_{AC} \pi D_c^2}{3 \pi^2 \varepsilon_G D_p D_c^2 \mu u}$$

また、層粒子滞電分極力による捕集効率は、Kramer<sup>10)</sup>らの式を空隙率補正して求めた。

$$E_{ic} = (15 \pi K_{ic} / 8)^{0.4} \times Eq. (6) \quad (11)$$

ただし、

$$K_{ic} = \frac{(\varepsilon_D - 1) 2 C_m D_p^2 Q_{AC}}{(\varepsilon_D + 2) 3 \mu D_c u \varepsilon_G}$$

一方、ミスト粒子滞電分極力による捕集効率は、Peters ら<sup>11)</sup>による式を空隙率補正して求めた。

$$E_{ip} = 1.58 K_{ip}^{1/2} \times F \quad (12)$$

なお、

$$K_{ip} = \frac{C_m Q_p^2}{3 \pi^2 \mu D_p D_c^2 u \varepsilon_G}$$

以上の諸式を用いて、逐次計算により噴流層のミスト捕集効率の計算を行った。その結果、遮り捕集効率、拡散捕集効率、重力捕集効率、およびミスト粒子滞電分極捕集効率は無視小であることが分かった。

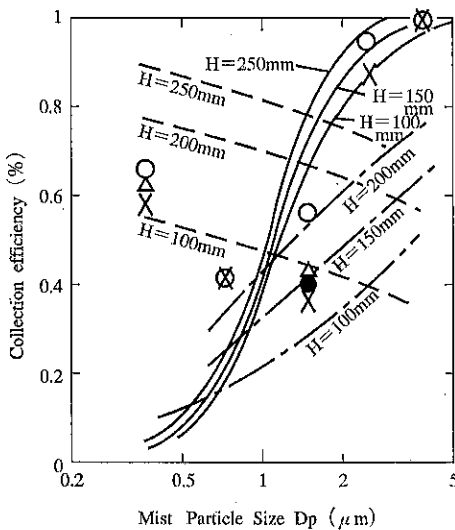


Fig. 8 Comparisons of predicted collection efficiencies with the measured ones.

$D_b = 114\text{mm}$ ,  $D_c = 14\text{mm}$ ,  $D_s = 16.7\text{mm}$ ,  $u = 1\text{m/s}$ ,  $u_{mf} = 0.88\text{m/s}$ ,  $\varepsilon = 0.41$ ,  $\rho_p = 985\text{kg/m}^3$ ,  $Q_c = 2.5 \times 10^{-11}\text{C}$ : — by inertia, — - by image force, --- by Coulmb force, Measured results,  $\times$ :  $H = 100\text{mm}$ ,  $\Delta$ :  $H = 150\text{mm}$ ,  $\bullet$ :  $H = 200\text{mm}$ ,  $\circ$ :  $H = 250\text{mm}$

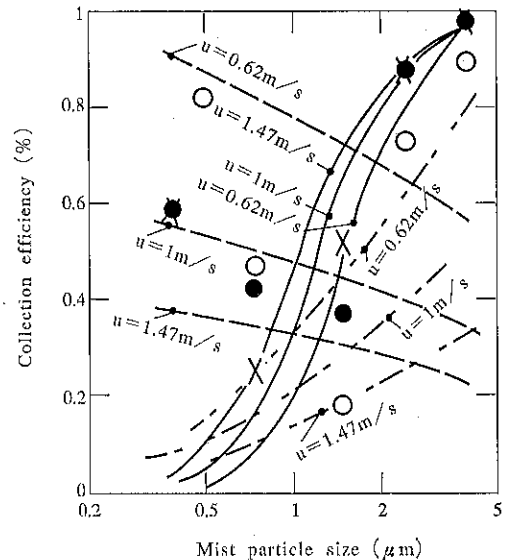


Fig. 9 Comparisons of predicted collection efficiencies with the measured ones.

$D_b = 114\text{mm}$ ,  $D_c = 14\text{mm}$ ,  $D_s = 17\text{mm}$ ,  $h = 100\text{mm}$ ,  $u_{mf} = 0.88\text{m/s}$ ,  $\varepsilon = 0.41$ ,  $\rho_p = 985\text{kg/m}^3$ ,  $Q_c = 2.5 \times 10^{-11}\text{C}$ : — by inertia, — - by image force, --- by Coulmb force, Measured results,  $\times$ :  $u = 1.47\text{m/s}$ ,  $\bullet$ :  $u = 1\text{m/s}$ ,  $\circ$ :  $u = 0.6\text{m/s}$

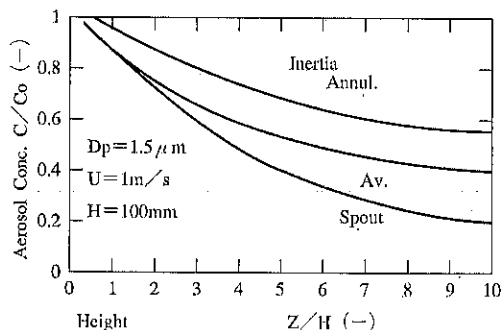


Fig. 10 Predicted mist concentration distributions in a spouted bed.

Fig. 8 中に 慣性捕集効率, クーロン力捕集効率および層粒子分極によるイメージ力捕集効率の粒子径および層高におよぼす影響を計算した結果を示す。ここで, 層粒子およびミスト粒子の滞電量は未測定であるが, 定性的検討のため層粒子は  $2.5 \times 10^{-11} \text{C}$ , ミスト粒子の滞電量は  $1.9 \times 10^{-18} \text{C}$  (12個の電子電荷量に相当) と一応見積った。同図からミスト粒子径が  $1 \mu\text{m}$  以上では, 慣性捕集効率およびイメージ力による捕集効率が大きくなり, 一方  $1 \mu\text{m}$  以下ではクーロン力による捕集が支配的となっていく。このため, 全体としては  $1 \mu\text{m}$  で最小値となると考えられる。このことは同図中に示している実測値も同じである。

気流速度的影響は Fig. 9 中に示している。流速が増大すると慣性が支配的な場合には捕集効率が增大するはずであるが, 一方同時にスパウト部の空隙率も大きくなり捕集効率低下要因として働く。本計算による慣性捕集効率計算結果は流速の増大とともに捕集効率が増大する結果となっており, 実測と一致する。また, 当然ながら流速の増大とともに静電気力による捕集効率は低下する結果となっている。

Fig. 10 に Eqs. (1)~(3)の諸式を基に計算した慣性捕集が比較的支配的な条件でのミスト濃度の高さ方向分布の計算結果の例を示すが, スパウト内の方が環状部よりも濃度の減少が速くなっている。図中の平均濃度はある高さの断面での環状部とスパウト部の合計のミスト流量を噴流層入口のミスト流量で除した値である。

### 3.3 層構造および捕集メカニズムに関する実験結果と検討

鉄ショットや相馬砂を供試粒子とし, 半円噴流層を用いて, 層構造シミュレーションの基礎として用いた高さ方向の圧力分布を実測した。結果を Fig. 11に示すが, 仮定した余弦曲線と良好に一致する結果となった。

粒子軌跡の可視化を行った結果の例を Fig. 12に示すが, 層高 100mm 以上では環状部上部に渦ができており, ガスの流れもその様になっていると考えられる。Fig. 11での余弦曲線からのずれはこの現象に対応しているものと考えられる。また装置低部にはデッドゾーンが形成されている。

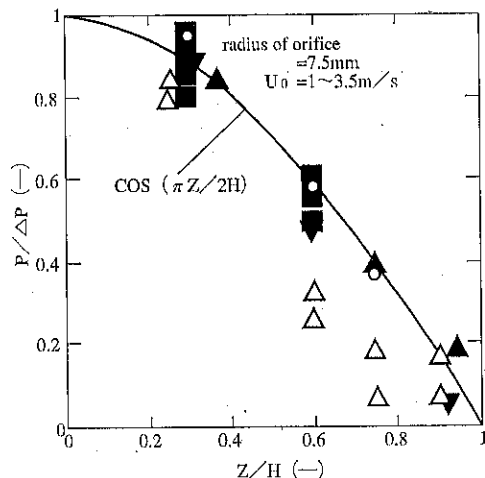


Fig. 11 Pressure distribution in the bed.

▼ : iron (SB-10)  $H=50\text{mm}$ , ▲ : iron (SB-10)  $H=80\text{mm}$ , △ : iron (SB-10)  $H=100\text{mm}$ , ■ : Souma sand  $H=50\text{mm}$ , ○ : Souma sand  $H=100\text{mm}$

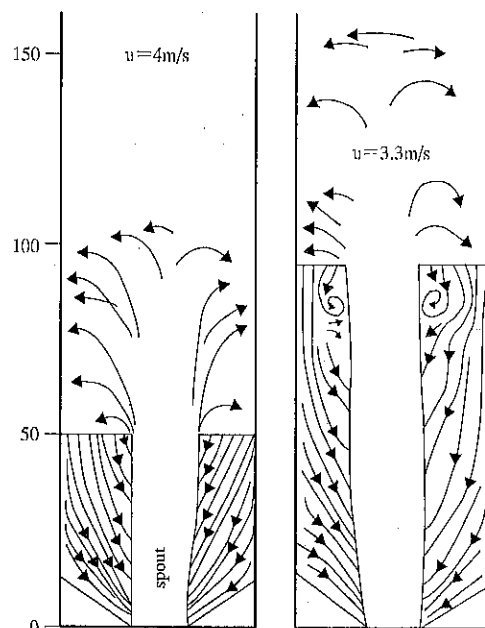


Fig. 12 Observed bed particle behavior. Iron (SB-10),  $H=50\text{mm}$ , and  $100\text{mm}$ .

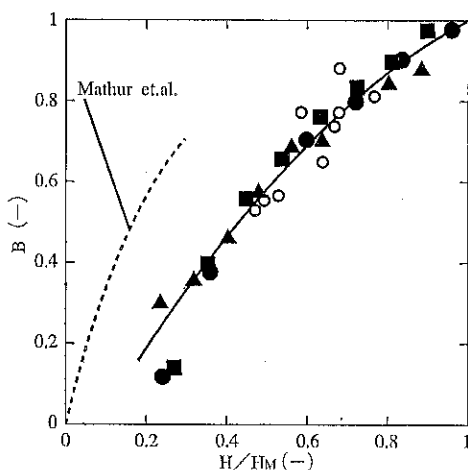
**Table 1** Comparisons of the observed spout diameter with the predicted values

| Bed Particle | Bed height (mm) | Radius of orifice (mm) | Superficial gas velocity (m/s) | Observed $D_s$ (mm) | Lefroy's Eq. <sup>1)</sup> $D_s$ (mm) | Littman's Eq. <sup>13)</sup> $D_s$ (mm) | Tanaka's Eq. <sup>14)</sup> $D_s$ (mm) |
|--------------|-----------------|------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| Iron SB-10   | 50              | 10                     | 0.17                           | 10.0                | 15.4                                  | -4.58                                   | 27.1                                   |
| Iron SB-10   | 100             | 15                     | 3.3                            | 19.6                | 15.4                                  | 8.0                                     | 27.1                                   |
| Iron SB-6    | 100             | 7                      | 0.08                           | 10.0                | 13.9                                  | -4.58                                   | 25.2                                   |

**Table 2** Comparison of the observed maximum spoutable bed depth with the predicted ones.

| Bed Particle | Radius of orifice (mm) | Superficial gas velocity (m/s) | Observed $H_m$ (mm) | Lefroy's Eq. <sup>1)</sup> $H_m$ (mm) | Merry's Eq. <sup>15)</sup> $H_m$ (mm) | Tanaka's Eq. <sup>14)</sup> $H_m$ (mm) | Yang's Eq. <sup>16)</sup> $H_m$ (mm) |
|--------------|------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| Iron SB-10   | 15                     | 3.3                            | 83                  | 140                                   | 103                                   | 273                                    | 245                                  |

**Fig. 13** は Eq. (4) によって定義される  $B$  の値を実測した圧力から求め、スパウト可能最大層高を測定して  $B$  の値を  $H/H_m$  に対してプロットした結果である。ここでスパウト可能最大層高とは、層高がそれ以上では、流動層となってしまう限界の層高の事である。粒子の種類やガス流速によらず 1 本の曲線となることがわかる。 $B$  の値は、環状部表面風速を最小流動化速度で除した比の値に対応していると考えられ、同図中に示した Mamuro ら<sup>12)</sup>の測定結果も同じ線上にあることから、同結果は妥当と思われる。しかし、3.2 節での計算に用いた Mathur らの結果とはかなり異なっていることがわかる。

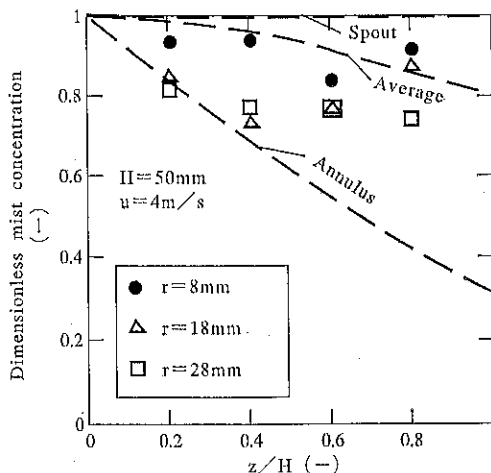


**Fig. 13** The effect of the ratio  $H/H_m$  on the value of  $B$ .

radius of orifice=7.5mm, ● : iron (SB-10)  $u=2.4$ m/s, ▲ : Souma sand  $u=1$ m/s, ■ : Souma sand  $u=1.6$ m/s, ○ : Mamuro & Hattori

**Table 1** にスパウト径の実測値と文献にある各種の推定式による計算値との比較を示す。どの推定式を用いるかによって、結果がかなり異なる様である。もちろん実測との一致不一致は実験条件によると思われるが、本法での実測結果とは Lefroy らの式による予測値が最も近い。さらに、スパウト可能最大層高についても同様に実測値と文献による各種推定式からの予測値との比較を行った。結果を **Table 2** に示すが、やはり予測値は使用する式によってかなり異なる。本報の実測とは Merry らの式による予測値が最も近い。

層内の空隙率分布の推定には層粒子に働く流体抗力の推定が必要である。3.2 節では Richardson らの式を用いたが、スパウト内ではレイノルズ数および空隙率が広範囲にわたって変化するので、Leclair のセルモデルに



**Fig. 14** Measured and predicted mist concentration distributions.

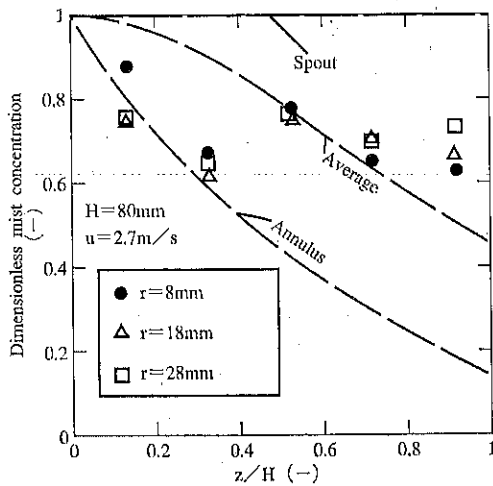


Fig. 15 Measured and predicted mist concentration distributions.

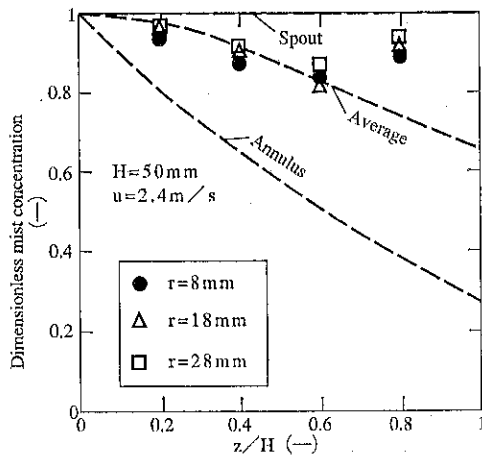


Fig. 16 Measured and predicted mist concentration distributions.

よる数値計算結果をもとに次に示す流体抗力の近似式を作成使用した。すなわち、

$$f(\epsilon) = 1 - 1.8(1-\epsilon)^{1/3} + (1-\epsilon) - 0.2(1-\epsilon)^2 \quad (13)$$

と定義すると、流体抗力係数は次式となる。

$$C = (24/Re)(aRe^b + 1) \times f(\epsilon) \quad (14)$$

ここで、

$$a = -0.1358(1-\epsilon)^{0.2961} + 0.125$$

$$b = 0.1798(1-\epsilon)^{2.051} + 0.72$$

以上の様に既往の文献にある各種層構造推定式は、研究者により相当異なり、また本報の実測との一致も余り良くないので、ここではスパウト径、スパウト可能最大層高、係数Bなどは実測値を用いて層内のガス流速分布

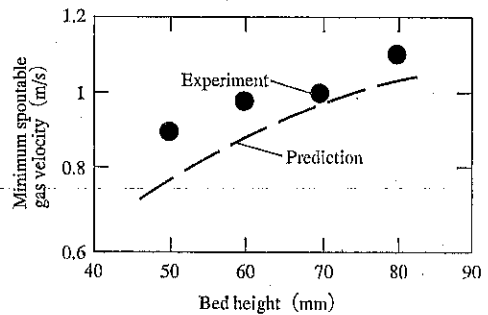


Fig. 17 Incipient spouting gas velocity.

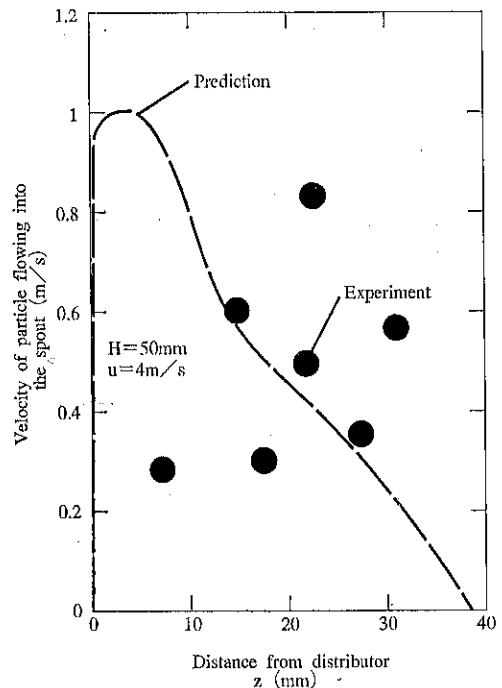


Fig. 18 Velocity of bed particle flowing into the spout from the annular part.

や層粒子空隙率分布を計算し、また捕集メカニズムは慣性のみであるとして数値計算により、層内のミスト濃度分布の計算を行った。

層内ミストの高さ方向および半径方向濃度分布の実測値ならびにスパウト内、環状部、および平均のミスト濃度の高さ方向分布の上記方法による計算結果を Figs. 14 ~ 16 に示す。計算結果はスパウト部ではあまりミストは捕集されず、環状部のみでミストが捕集されている。しかし、実測ではスパウト内および環状部ともほぼ同程度のミスト濃度となっている。また、その実測ミスト濃度は平均濃度の数値計算予測値に近い結果となっている。

実測結果および計算結果とも、当然ながらガス流速の

高い程、また層高の大きい程ミスト捕集が起り濃度が低い結果となっている。

Fig. 17 および 18 の様に噴流開始風速やスパウトへの粒子流入速度などは実測とモデル推定値は概略一致している。モデルと実測のミスト濃度分布の前記の相違はスパウトおよび環状部のガスの相互交換がかなり大きい、あるいは慣性粒子捕集効率の推定式として既往の文献に広範囲の空隙率、レイノルズ数に適用できるものが見当らず荒っぽい方法で捕集効率を見積ったことが不適当なのか起因すると考えており、今後これらの方面の研究が重要であると思われる。

#### 4. 結 言

噴流層のミスト捕集性能を層高や気流速度を変え実測した。また層構造や層粒子一粒による捕集効率を与える既往の諸式を組み合わせた捕集効率の数値計算モデルによる推定を行い実測と比較した。さらに、半円筒噴流層を試作し、層構造を観察すると共に噴流層内ミスト濃度分布を実測した。実測した層構造パラメーターを用いて信頼度を高め同様の方法でモデルシミュレーションを行い実測の層内濃度分布との比較を行った。

以上の結果を要約すると、

- (1) ミスト粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  以上では、ガス流速およびミスト粒子径が大きい程捕集効率は高い。この領域では慣性が主たる捕集機構と考えられる。イメージ力による捕集機構も若干関与している可能性がある。
- (2) ミスト粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  以下では逆にガス流速およびミスト粒子径が小さい程捕集効率は高くなる。この領域では、クーロン力による捕集が支配的である。拡散捕集や遮り捕集などについても検討を行ったが、いずれも無視できる結果であった。
- (3) 当然ながら、層高が大きい程捕集効率は高いが、その影響は小さい。
- (4) 半円筒噴流層を用いた、層内ミスト濃度分布の実測値はシミュレーション結果と異なり、スパウト内でも環状部と同様の濃度分布となった。ガスの相互交換あるいは広範囲の空隙率やレイノルズ数に適用できる慣性捕集効率推定式などの研究が今後メカニズムの解明に必要なである。

【謝辞】本報告にあたり、実験データの整理にボランティアで御協力いただきました愛知工業大学二部機械科2年生の内田千恵さんに厚く御礼申し上げます。

#### Nomenclature

$C_m$  : Cunningham's correction factor (—)  
 $D_b$  : bed diameter (m)

$D_c$  : diameter of a bed particle (m)  
 $D_p$  : mist particle diameter (m)  
 $D_s$  : spout diameter (m)  
 $E_c$  : single collector efficiency due to Coulombic force (—)  
 $E_d$  : single collector efficiency due to diffusion (—)  
 $E_i$  : single collector efficiency due to inertia (—)  
 $E_{int}$  : single collector efficiency due to interception (—)  
 $E_{ic}$  : single collector efficiency due to charged collector image force (—)  
 $E_{io}$  : single collector efficiency due to charged mist particle image force (—)  
 $g$  : acceleration of gravity ( $\text{m/s}^2$ )  
 $G$  : gravitational parameter (—)  
 $N_{int}$  : interceptional parameter (—)  
 $H$  : bed height (m)  
 $H_m$  : maximum spoutable bed height (m)  
 $P_a$  : pressure at the wall of a spout ( $P_a$ )  
 $Pe$  : Peclet number (—)  
 $Q_{ac}$  : charge per unit surface area of bed particle ( $\text{Coulomb/m}^2$ )  
 $Q_p$  : charge on a mist particle (Coulomb)  
 $Re$  : Reynolds number (—)  
 $St$  : Stokes number (—)  
 $u$  : superficial gas velocity (m/s)  
 $u_o$  : lineargas velocity at orifice (m/s)  
 $u_{mf}$  : minimum fluidization velocity (m/s)  
 $u_{ms}$  : minimum spoutable gas velocity (m/s)  
 $u_s$  : linear gas velocity in a spout (m/s)  
 $v_s$  : velocity of a bed particle (m/s)  
 $z$  : the ordinate (m)  
 $\epsilon$  : local bed porosity (—)  
 $\epsilon_G$  : dielectric constant of air  
 $\epsilon_D$  : relative dielectric constant of mist particle (—)  
 $\rho$  : gas density ( $\text{kg/m}^3$ )  
 $\rho_c$  : density of bed particle ( $\text{kg/m}^3$ )

#### Literature Cited

- 1) Lefroy, G. A. et al. : Trans. Instn. Chem. Engrs, **47**, T120 (1969)
- 2) Mathur, K. B. et al. : AI ChE Jorنال, **1**, 157 (1955)
- 3) Ushiki, K. et al. : AI ChE Journal, **32**, 1606 (1986)

- 4) Schuch, G. et al. : vt-verfahrenstechnik, **12**, 302 (1978)
- 5) Tardos, G. et al. : Am. Inst. Chem. Eng. J., **22**, 1147 (1976)
- 6) Rowe et al. : Trans. Instn. Chem. Engres., **43**, 1321 (1965)
- 7) Paretsky, L. et al. : Jornal Air Pollut. Contr. Assoc., **21**, 204 (1971)
- 8) Nielsen, K. A. et al. : Ind. Eng. Chem., **15**, 149 (1976)
- 9) Nielsen, K. A. et al. : Ind. Eng. Chem. Fundum, **15**, 157 (1976)
- 10) Kramer, H. F. et al. : Canadian J. Chem. Eng., **52**, 703 (1974)
- 11) Peters, M. H. et al. : AI ChE Journal, **28**, 39 (1982)
- 12) Mamuro, T. et al. : J. Chem. Eng. JPN, **1**, 1 (1968)
- 13) Littman, H. et al. : Can. J. Chem. Eng., **57**, 684 (1979)
- 14) Tanaka et al. : J. Soc. Powder Tech. JPN, **17**, 22 (1980)
- 15) Nerry, J. N. D. : AI ChE Journal, **21**, 507 (1975)
- 16) Yang, W. C. et al. : Ind. Eng. Chem. Fundam., **20**, 297 (1981)



## 粉体の無電解メッキ

### Electroless Plating on Powder

廣田 満昭\* 栗山 靖隆\*\* 鈴木 道隆\* 大島 敏男\*

\*Mitsuaki Hirota Yasutaka Kuriyama Michitaka Suzuki Toshio Oshima

#### Abstract

Electroless plating on powder surface was examined to renovate the characteristics of powder. In the case of electroless plating on powder, the operating conditions such as the chemical compositions of plating bath and the pre-treatments of powder are effected by the characteristics of powder materials. However, the effects of the temperature of plating bath and the concentration of thiourea on the stability of plating bath are not affected by the characteristics of powder materials. That is, the temperature of plating bath at the electroless plating on powder is lower than that on bulk materials. The stability of plating bath is effected by the concentration of thiourea under the low bath temperature, and by the temperature of plating bath under the high concentration of thiourea.

#### 著者摘録

表面改質を目的として、粉体表面への無電解メッキを試みた。粉体への無電解メッキにおいては、被メッキ体の材質によって浴組成や前処理条件が異なってくる。しかし、メッキ浴の温度およびチオ尿素濃度がメッキ浴の安定化に及ぼす影響については、粒子の材質に依らず、ほぼ同じ傾向が得られた。すなわち、粉体の場合にはバルク体への無電解メッキの場合よりも低い温度で処理をする。浴の安定性は、浴温が低いときはチオ尿素濃度の影響を、また、チオ尿素濃度の高いときは浴温の影響を強く受ける。

#### 1. 緒言

近年、工業分野における新素材への要求は非常に強く、既存の材料の改良や複合化に関する研究が活発に行われている。粉体工業の分野においても微粒化や複合化についての研究が活発に行われているが、なかでも粉体の表面改質に関する研究<sup>1,2,3)</sup>は粉体の付加価値を高める

ための新技術として注目されている。粉体の表面を改質する方法としてコーティング法<sup>4,5,6)</sup>、カプセル法<sup>7,8,9)</sup>およびメカノケミカル法<sup>10,11)</sup>などが知られている。とくに、メカノケミカル法の一つであるメカノフュージョン法<sup>12)</sup>は母材粒子とコーティング材の結合力が大きく、安定な複合材料が得られ、今後、多方面への応用が期待できる。しかし、この方法も万能ではなく、母材粒子と皮膜粒子の材料の組み合わせに制限があったり、皮膜の厚さの均一性にも若干の問題があるようである。そこで、ここでは、これまでに行われてきた方法とは異なり、無電解メッキ法による粒子へのコーティングを試みた。この方法により、バルク材の表面に対しては非常に均質な皮膜が形成されることが知られているが、粉体に対する試

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

\*\*株式会社ノーリツ  
(〒674 明石市二見町南二見4番)  
Tel. (078)942-8800

みはほとんどないのが現状である。まず、数種の粉体に対してメッキを試みたが、バルク材の場合よりもメッキ浴の安定性が低下し、メッキ中に浴の分解がしばしば起こった。しかし、各試料に適した操作条件を選ぶことによって、種々の粒子への無電解メッキが可能となったが、その操作条件、特に粉体の前処理は試料ごとに試行錯誤的に見つけるしか方法がないのが現状である。そこで、本報告では粉体の前処理法については説明を省き、主に、粉体への無電解メッキにおいて、メッキ浴が分解せず、安定な状態を保つ操作条件についての結果を述べる。

## 2. 装置および方法

バルク体に無電解メッキを行う場合、80~90°Cに保ったメッキ浴中に被メッキ体を浸す。しかし、同じ方法で粉体にメッキを行うと、浴槽の底部に沈んだ粉体近傍

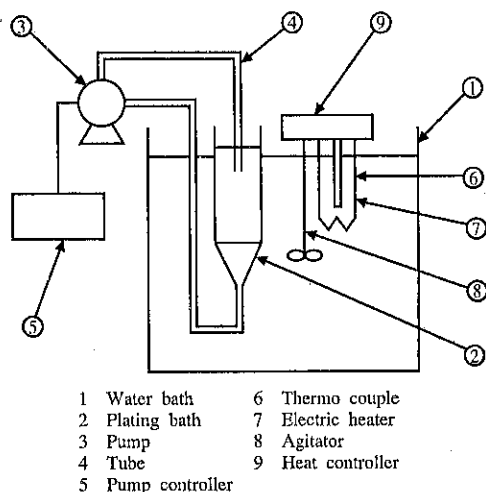


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

から浴の分解が起こることが多い。この分解を防止するために、また、粉体個々の粒子を十分に分散させ、粒子の表面全体に均一な皮膜を付けるためにも浴を常時攪拌する必要がある。そこで、ここでは、Fig. 1 に示すように、浴を循環させる形式の装置を用いた。メッキ浴として、広く使用されている無電解 Ni-P メッキ浴（還元剤：次亜珪酸ナトリウム）を用いた。被メッキ体が粉体のように比表面積が大きい場合は以下の理由により、浴の分解が起こりやすくなる。

1) 反応面積が大きいため反応に伴って珪酸が大量に発生し、浴中の Ni イオンと珪酸 Ni を生成する。これを核としてメッキ反応が急激に起こり、浴の分解につながる。

2) 前処理段階で粒子間液橋として残留した塩化パラジウムがメッキ浴中に遊離し、これを核としてメッキ反応が起こり、分解に至る。

浴の分解を防ぐ方法は種々あるが、まず、メッキ速度を遅くするのが最も確実で簡単である。無電解メッキでは、メッキ速度は pH と浴温度で調整されることが多い。そこで浴温度はバルクの場合よりもかなり低く設定した。また、ここで用いた Ni-P メッキ浴は pH が低いほどめっき速度は遅くなるので、浴の pH を 4.3 (4.0 以下ではメッキ反応はほとんど起こらなくなる) とした。さらに、被メッキ体の表面積が大きすぎると(1)で示したように浴が分解したり、また、分解に到らなくてもメッキの進行とともに浴組成や pH が変わり、これが結果に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、これらの影響を避けるため、予備実験によって粉体の処理量（表面積：0.175m<sup>2</sup>）を決めた。

プラスチックやガラスビーズのように被メッキ体が高不導体の場合はそのままではメッキ反応は起こらない。そこで、メッキに先立って粉体表面を前処理するため、

Table 1-1 Composition of Nickel plating bath for SiC (320ml)

| Chemicals                                                                                   | Concentration        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Nickel (II) Sulfate, Hexahydrate<br>$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$               | 32.9g/l (0.125mol/l) |
| DL-Malic Acid $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$                                              | 16.8g/l (0.125mol/l) |
| Succinic Acid Disodium Salt<br>$\text{CH}_4\text{O}_4\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 33.8g/l (0.125mol/l) |
| Thiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$                                                         | 0~0.75mg/l           |

Table 1-2 Reducing agent (80ml)

|                                |                  |
|--------------------------------|------------------|
| Sodium Phosphinate Monohydrate | 318g/l (3 mol/l) |
|--------------------------------|------------------|

塩化第一スズ溶液と塩化パラジウム溶液<sup>13,14)</sup>を用いた。所定の温度に保ったウォーターバス①内にセットしたメッキ槽②内の、Table 1-1 に示す組成のメッキ浴中に、前処理をした粉体を入れる。なお、前処理については後述する。ポンプ③を用い、容器底部に粉体が滞留しないように分散させながら浴を循環し、Table 1-2 に示す還元剤を逐次添加してメッキを行った。なお、試料の分散状態は、メッキ後の粒子の電子顕微鏡観察によって凝集粒子の有無で判断した。試料粉体としてガラスビーズ(50%粒径: 0.9, 4.5mm), ポリスチレンビーズ(粒径: 0.5 mm), マイカ(粒径: 20  $\mu$ m), アルミナ(粒径: 1.2 mm), フェノール樹脂(ユニチカ製; UNIVEKS UA, 粒径: 10 $\mu$ m) および炭化ケイ素(粒径: 2, 5, 10, 20  $\mu$ m) の6種類を使用した。また、メッキ浴の温度は45~75°Cの範囲で約5°C 間隔で実験を行った。

### 3. 実験結果および考察

バルク体への無電解メッキと同じ条件を粉体の場合に適用してみたが、メッキ浴が一瞬にして分解してしまった。これは、バルク体に比べて粉体は表面積が大きいためと考えられる。そこで、以後の実験においてはバルク体の場合よりも浴の温度を低い目に設定した。

Fig. 2 はガラス粒子(粒径: 4.5mm) への皮膜の付着状態を示したものである。粒子表面にニッケル微粒子が無数に付いている。これは、前処理によって粒子表面に付いているパラジウムを触媒として、粒子表面でメッキ反応が起こるためである。しかし、所々にニッケル粒子が付かず、ポーラスな部分が認められる。メッキ時間を長くすると、粒子の表面全面にほぼ均質な皮膜が得ら

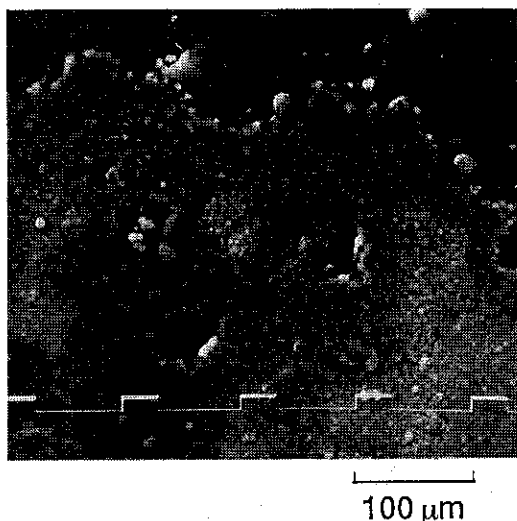


Fig. 2 SEM photograph of Ni-plated glass beads

れることから、メッキは Fig. 3 に示すような過程で進むものと考えられる。

第一段階では粒子表面の一部分にニッケル粒子が付着する。第二段階ではニッケル粒子で粒子表面がほとんど被われる。第三段階ではニッケル粒子同志の隙間が埋められて緻密な皮膜に成長する。第二層目も一層目と同じ過程で皮膜が形成されると考えられる。しかし、二層目からは、前処理によって粒子表面に付けたパラジウムの触媒作用によるのではなく、粒子表面に付いたニッケル皮膜の自己触媒性によって反応が進む。親水性の粉体の場合は、前処理によって粒子表面にパラジウムが均一に付きやすいため、これを触媒として粒子表面全面に同時にニッケルの微粒子が付き始める。しかし、疎水性の粉体

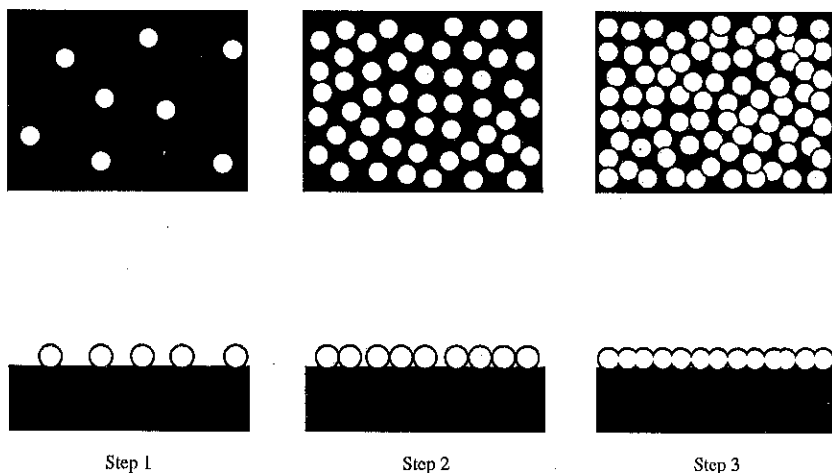


Fig. 3 Coating process of electroless plating

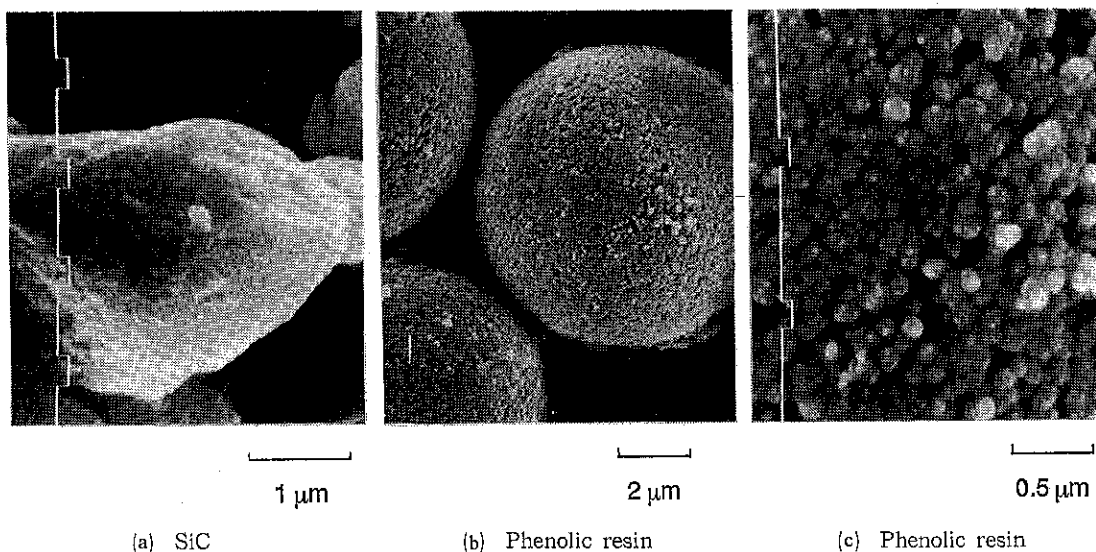


Fig. 4 SEM photographs of Ni-plated particles

ではパラジウムを粒子表面に均一に付けることが難しいため、ニッケル粒子の付着状態は前処理の影響を強く受けるものと考えられる。また、第一層目よりも二層目、さらに三層目にメッキが進行するにつれてニッケル粒子の径が大きくなる傾向が認められたが、この理由については明確でない。

Fig. 4-a に炭化ケイ素、Fig. 4-b にフェノール樹脂のメッキ後の粒子表面の電子顕微鏡写真を示す。また、Fig. 4-c にメッキ後のフェノール樹脂表面の拡大写真を示した。これらを含め、実験に用いた全粉体に対して一様にニッケルメッキ出来ることを確認した。しかし、材質の異なる粉体にメッキをするためには、各粉体に応じて浴の組成や前処理条件を変える必要がある。たとえば、アルミナ粒子にメッキをするときは通常のバルク体の場合とほぼ同じ前処理で充分であった。しかし、ガラスビーズでは前処理に先立ち、水酸化カリウム液でエッチングすることが必要である。これは、粒子の表面を粗面化し、表面についた皮膜が外れないようにするためである。また、ポリスチレン粒子のような疎水性の材料にメッキするときは表面を親水性にする必要がある。そこで、ここではプラズマエッチングを行った粒子を用いてみたが、ポリスチレン粒子に対しては非常に有効な方法であった。また、pH 緩衝剤、促進剤、錯化剤として有機酸塩を加えたり、分解を抑制する安定剤として硝酸鉛やチオ尿素が適宜用いられている<sup>14)</sup>。粉体への無電解メッキでは粉体表面にメッキ皮膜を定着させるための前処理と、メッキ速度をコントロールすることが非常に重要であり、粒子の材質によって前処理条件や浴組成を

変える必要がある。したがって、粉体表面への無電解メッキ法としての特定の方法を示すことは出来ないが、粉体の材質が変わっても浴温度や安定剤が果たす役割については定性的であるが一般性があるものと考えられる。そこで、以後は浴の安定性に及ぼす浴温度および安定剤の効果について述べる。

無電解メッキを行うとき、浴の分解を抑制するための安定剤として硝酸鉛やチオ尿素が有効であることが経験的に知られている。そこで、ここでは主に、チオ尿素の濃度が浴の分解に及ぼす影響について実験を行った。試料粉体として炭化ケイ素（粒径；2 μm）とフェノール樹脂（UNIVEKS UA、粒径；10 μm）を用いた。

Fig. 5 は炭化ケイ素粒子への無電解メッキにおいて、浴の分解時間に及ぼすチオ尿素濃度の影響を示した

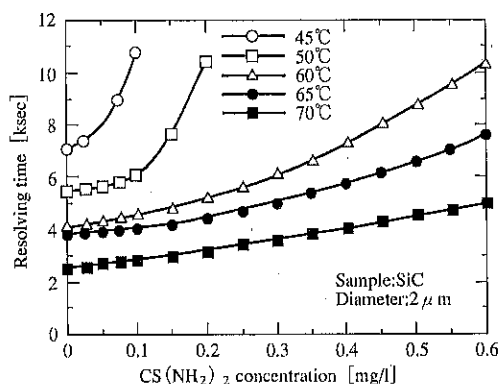


Fig. 5 Effect of thiourea concentration on resolving time

ものである。メッキ浴の温度にかかわらず、いずれの場合もチオ尿素の濃度が高くなるにつれて浴が分解するまでの時間は長くなっている。しかし、浴温度によってチオ尿素の濃度の影響力は異なり、温度が低いほどその効果は顕著である。また、チオ尿素の濃度が高いとき、浴の安定性は温度の影響を強く受ける。

Fig. 6 はフェノール樹脂を用いたときの浴の分解時

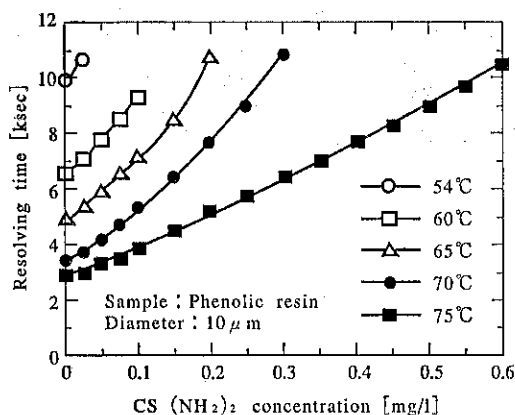


Fig. 6 Effect of thiourea concentration on resolving time

間に及ぼすチオ尿素の濃度の影響を示したものである。ただし、フェノール樹脂にメッキを行う場合、炭化ケイ素の場合と比較するとメッキ浴の分解時間が非常に短いため、チオ尿素の濃度が同じようなオーダーにならない。そこで、フェノール樹脂に対するメッキ浴に硝酸鉛を微量添加して実験を行った。炭化ケイ素の場合とは粒子の材質や浴組成が異なるが、浴の分解時間に及ぼす浴温度とチオ尿素の濃度の影響は定性的ではあるが一致していることが分かる。

Figs. 7~8 は Fig. 5 および Fig. 6 の結果を分解時間、浴温度およびチオ尿素濃度を三軸とする座標にプロットしたものである。浴の組成や粉体の材質が異なるため、これらの数値をそのまま単純に比較することは出来ないが、分解時間に及ぼす浴温度とチオ尿素濃度の効果は、定性的ではあるが非常に良い一致を示している。

粉体に無電解メッキを行う場合、メッキに先立って行う前処理がその後の操作全てに優先するほど重要である。この前処理は、前述のように、経験に頼っているのが現状であるが、今後、特に、粒子表面の親水性（たとえば、ぬれ角）とメッキ条件の関係を明らかにしていくことが重要な課題であろう。

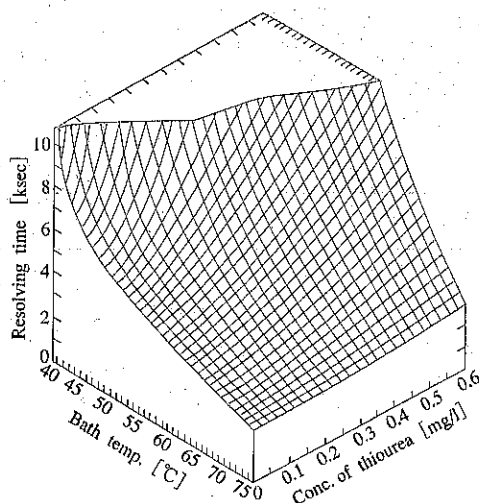


Fig. 7 Effect of bath temperature and concentration of thiourea on resolving time

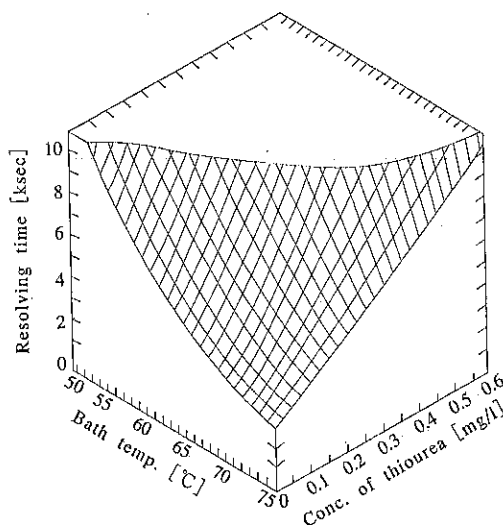


Fig. 8 Effect of bath temperature and concentration of thiourea on resolving time

#### 4. 結 言

粉体への無電解 Ni-P メッキを試みた。無電解メッキでは被メッキ体の材質や浴組成によって操作条件が異なってくる。そのため、粉体の種類によって個別に操作条件を設定する必要がある。適当な操作条件下でメッキを行うと、浴の安定性は浴温度とチオ尿素によってある程度の調整が可能である。すなわち、バルク体への無電解メッキの場合よりも浴温度を低くする。さらに、チオ尿

素の濃度が高いほど、また、浴の温度が低いほど浴は安定で、均質な皮膚が得られる。特に、浴温が低い場合はチオ尿素の濃度変化に対して、また、チオ尿素濃度の高いときは浴温度の変化に対して浴の安定性は大きく変化する。しかし、粉体に対する無電解メッキにおいては、粉体の前処理がメッキの成否を左右するもっとも重要な因子であり、今後、この点についての検討が必要である。

#### 引用文献

- 1) 田中長彦ら：粉体工学会誌, 27, 750 (1990)
- 2) 竹島鋭機：粉体工学会誌, 27, 480 (1990)
- 3) 川島嘉明：粉体と工業, 4, 32 (1972)
- 4) 山東睦夫ら：粉体工学会誌, 27, 170 (1990)
- 5) 阿部英一ら：粉体工学会誌, 26, 832 (1989)
- 6) 阿部英一ら：粉体工学会誌, 22, 278 (1985)
- 7) 古澤邦夫ら：高分子論文集, 40, 697 (1983)
- 8) 川島嘉明：粉体と工業, 4, 32 (1972)
- 9) Kawashima, Y. etc : J. Pharmac., 24, 505 (1972)
- 10) 岩元哲志ら：粉体工学会誌, 21, 774 (1984)
- 11) 小石真純：粉体工学会誌, 24, 18 (1987)
- 12) 丹野浩一ら：粉体工学会誌, 27, 153 (1990)
- 13) 石橋知：電気メッキおよび無電解メッキの化学, p. 91 (1975)
- 14) 神戸徳蔵：無電解メッキ, p. 13 (1984)

#### 特許一言メモ No.131

### ——「カップ酒」事件——

「ワンカップ大関」製造元で出荷量が業界3位の清酒メーカー「大関」(西宮市)が「ラベルが酷似して営業上の利益を害している」として、同2位で「白鶴サケカップ」製造元の「白鶴酒造」(神戸市)を相手に、類似表示の差し止めと約3億2千万円の損害賠償を求める訴訟を神戸地裁に起こした。

訴えによると、大関は1964年10月、青地に白抜きローマ字で「ワンカップ大関」と表示したラベルの180ミリリットル入り清酒を発売。また86年からは「サケカップ大関」と表示した同種商品を販売し、これまでに総売り上げ20億本を記録。同社の製品を代表するヒット商品となった。

ところが、カップ入り清酒を「白鶴タンブラー」の商標で茶色ラベルで販売していた白鶴が、89年3月から青地に白文字ラベルに変えて発売。これまでに少なくとも

7千300万本を売り、約3億2千万円の利益を得た、という。

大関側は「白鶴の現行ラベル変更は誤認混同の恐れがあり、不正競争防止法に違反」と主張。白鶴側に再三のラベル変更を申し入れたが、拒絶されたため提訴した。自動販売機や立ち飲み屋などで販売されることが多いカップ酒の消費は最近伸び続けており、90年度売り上げは全国で3億600万本に上った。うち大関は前年比8%増の約1億2千万本、白鶴は同28%増の2千500万本を売り上げた。

白鶴側の話「カップ酒ラベルは当社コーポレーションカラーの青色に鶴のマークをあしらっており、混同はないはず。提訴は非常に残念だ」(日経 平4.12.26) (特許室)

# 管径をステップ状に拡大させる空気輸送管

森川 敬信\*  
Yoshinobu Morikawa

## 1. ま え が き

空気輸送ないし固気二相流の研究において、一般的に対象とされる輸送管は、管断面が管の全長にわたって一定すなわち管径を一定に保った輸送管である。この場合、気体の密度を一定と考えて取扱うことが多い、その反面、実際的には管の断面を流れ方向にステップ状に拡大させる輸送管も用いられるので、これについて考察してみる。

## 2. 気体の密度変化を考慮する場合

気体の密度変化を考慮しない場合には、Fig. 1 のように管路に沿っての気流速度  $v$  は一定で、圧力  $p$  は直線状に減少する。したがって、管径  $D$ 、長さ  $l$  の管路における気体単相流の圧力降下  $\Delta p_a$  は

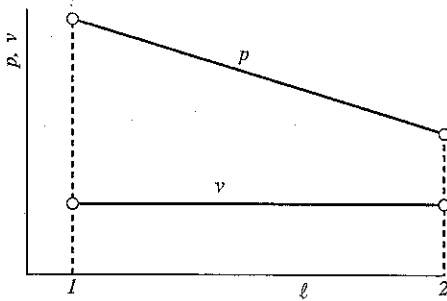


Fig. 1 非圧縮性流れにおける圧力と速度

$$\Delta p_a = \lambda_a \frac{l}{D} \frac{\rho_a v^2}{2} \quad (1)$$

で求められている。 $\lambda_a$ : 単相流の管摩擦係数、 $\rho_a$ : 気体の密度。

管路が長い場合には、気体の膨脹のために、下流へ行くほど、気体の密度および圧力は減少し、Fig. 2 に見

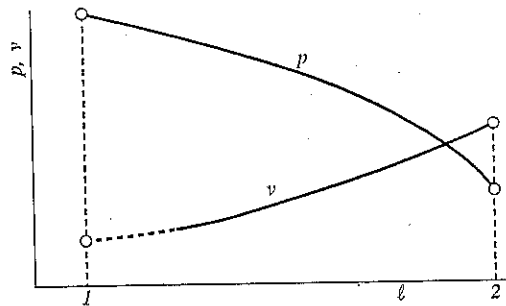


Fig. 2 密度変化を伴う場合の圧力と速度

られるように輸送気体の速度は増加する。すなわち気体の圧縮性を無視することはできない。ここに述べたような気体の膨脹流れに対しては、一般に気体は等温変化に従うとして取扱われ、気体単相流の圧力降下は

$$\Delta p_a = p_2 \left( \sqrt{1 + \lambda_a \frac{l}{D} \frac{\rho_{a2} v^2}{p_2}} - 1 \right) \quad (2)$$

によって求められている。 $\rho_{a2}$ ,  $p_2$ : それぞれ管路内の下流位置 2 における気体の密度および圧力。

空気輸送の場合には、単相流の直管、ベンドその他の圧力降下すべての和を、係数  $K_a$  を用いて

$$\Delta p_a = K_a \frac{\rho_a}{2} v^2 \quad (3)$$

で表わし<sup>3)</sup>、種々の付加圧力降下の和を

$$\Delta p_s = K_s \frac{\rho_a}{2} v^2 \mu \quad (4)$$

の形にまとめ<sup>3)</sup>、全圧力降下  $\Delta p$  を

$$\Delta p = (K_a + \mu K_s) \frac{\rho_a}{2} v^2 \quad (5)$$

$$= K \frac{\rho_a}{2} v^2 \quad (5a)$$

ただし

$$K = K_a + \mu K_s \quad (6)$$

で表わされることがある<sup>3)</sup>。 $K_s$ : 付加圧力降下の係数、

$$\mu = G_p / G_a \quad (7)$$

は、固体粒子と気体の質量流量をそれぞれ  $G_p$  および  $G_a$

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

としたときの混合比である。

固気二相流に対する圧力降下は、式(2)における  $\lambda_a(l/D)$  を式(5a)の  $K$  でおきかえて求められている<sup>3)</sup>。すなわち

$$\Delta p = p_2 \left( \sqrt{1 + K \frac{\rho_{a2} v_2^2}{p_2}} - 1 \right) \quad (8)$$

である<sup>3)</sup>。

長い管路において、気体の膨張のために気流速度が上昇すれば、固体粒子の加速を伴うので、速度上昇が20～25%にも達するときには<sup>3)</sup>、管路の途中で管径を大きくし、速度を減少させて、管路に沿っての圧力降下をできるだけ小さくする方法がとられる。

### 3. 管径拡大に対する基本関係

等温膨張を考えて、Fig. 3 に示したように、輸送管の内径をステップ状に拡げる場合に、位置1および2において、動圧に対して

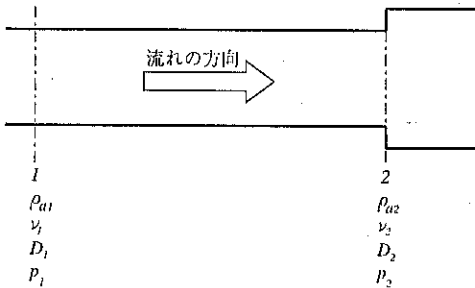


Fig. 3 管径のステップ状拡大

$$\frac{\rho_{a1}}{2} v_1^2 = \frac{\rho_{a2}}{2} v_2^2 \quad (9)$$

等温変化の関係

$$\frac{p_1}{\rho_{a1}} = \frac{p_2}{\rho_{a2}} \quad (10)$$

および連続の式

$$\rho_{a1} v_1 \frac{\pi}{4} D_1^2 = \rho_{a2} v_2 \frac{\pi}{4} D_2^2$$

すなわち

$$\rho_{a1} v_1 D_1^2 = \rho_{a2} v_2 D_2^2 \quad (11)$$

が成立する。式(9)～(11)から、管径  $D_1$  から  $D_2$  にステップ状に拡大させるときの、圧力、速度および管径の間の関係が

$$\frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^2 = \left( \frac{D_2}{D_1} \right)^4 \quad (12)$$

のように得られる。添字1および2は、それぞれ管路の位置1および2における値を表す。

商業上の市販品あるいは一連の規格に基づいて、自由に選ぶことのできる管径の範囲はきまってくる。圧力差が中程度の0.1～0.5 barの場合には、管径を途中で拡大させないで済みますか、途中で1回だけ拡大させる方法がとられ<sup>3)</sup>、0.5 bar以上の高圧の場合には、4回まで管径を拡げることがある<sup>3)</sup>。

管径をステップ状に拡大させる場合に、二つのアプローチが提案されている。その一つは、輸送管内のいずれの管径部分においても、平均気流速度が有効な輸送に必要とされる速度以下にならないようにすることである。ただし管路に沿って気体密度も変化するので、動圧の形が用いられる。最小輸送速度(限界速度)を  $v_{crit}$ 、それに対する気体密度を  $\rho_{crit}$  として、動圧の値が限界動圧

$$p_{dyn\ crit} = \frac{1}{2} \rho_{crit} v_{crit}^2 \quad (13)$$

を下まわらないように管径を変化させる<sup>4)</sup>。この場合、圧力と管径の関係は

$$\frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{D_2}{D_1} \right)^4 \quad (14)$$

である<sup>3)</sup>。

他の一つは、管路内のいずれの直径部分においても、フルード数を一定値以下に低下させないという条件を採用し、限界フルード数

$$Fr_{crit}^2 = \frac{v_{crit}^2}{gD} \quad (15)$$

が用いられている<sup>5)</sup>。この場合には、圧力と管径の関係は

$$\frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{D_2}{D_1} \right)^{2.5} \quad (16)$$

である<sup>3)</sup>。

式(13)および(14)は微小粒子の輸送に対して、式(15)および(16)は粗大粒子の輸送に対して有効であるといわれている。

各段の管部分に対して、圧力降下は式(8)によって計算される。

### 4. 管径を変化させた例

ここまでの記述において引用した文献1)～5)においては、流れの現象が流れ学的に取扱われ、それに基づいて、ステップ状に管径を拡大させる設計計算が示されている<sup>3)</sup>。

その反面、式を全く使用しないで、管路の長さ1600mの場合<sup>6)</sup>、60mの場合<sup>7)</sup>および1800mの場合<sup>8)</sup>について、実験を行い各実験結果を示すという取扱い方が示され、また管路の長さ947.5mの場合の実験結果から、左辺と右辺のディメンションが合わない経験式を導くという方法が示されている<sup>9)</sup>。

## 5. あとがき

ここでとり上げた空気輸送管を用いての現象については、当初は理論的に考察されたが、研究面での問題点が少ないか、あるいは興味対象に乏しいためか、文献6)～9)に見られるように、昨今は“scientific level”での研究はほとんど見られず、“commertia installation”において実用化するための、設計技術の問題という観を呈しているようである。

### 引用文献

- 1) Herning, F. : Stoffströme in Rohrleitungen, 30, VDI-Verlag (1966)
- 2) ibid, 32
- 3) Siegel, W. : fördern und heben, 33, 817 (1983)
- 4) Muschelknautz, E., Wojahn, W. : Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 3, 131, Verlag Chemie GmbH (1973)
- 5) Bohnet, M. : Transmatic 76, Teil II, 19, Kr-ausskopf-Verlag (1976)
- 6) Marcus, R. D., Wiggill, C., Rizk, F. : bulk solids handling, 5, 17 (1985)
- 7) Reed, A. R., Bradley, M.S.A. : bulk solids handling, 11, 93 (1991)
- 8) Arnold, P. C., Wypych, P. W. : bulk solids handling, 11, 85 (1991)
- 9) Wypych, P. W., Reed, A. R. : 4 th Int. Conf. on Pneumatic Conveying Tech. 229 Glasgow (1990)

### 特許一言メモ No.132

## —特許料の値上げ—

特許庁は特許・実用新案の制度見直しの中で、料金の改定検討を進めている。内容は出願・審査請求・登録料が約50%値上りで今国会に提出、平成5年7月から施行の予定である。ちなみに値上げ案の一部を紹介すると

特許は出願料 14,000円から21,000円に、審査請求料は請求項1で58,000円から87,000円に、特許料は初回の第1～3年度が30,900円から43,200円になる。

実用新案は出願料11,000円から17,000円に、審査請求

料は請求項1で32,000円から48,000円に、登録料は初回の第1～3年後は20,400円から28,500円になる。(月報「はつめい」No. 323より)

原価意識をしっかりとねばならぬ企業にとって大切なことは、新規なものならなんでも権利化しようとせず、特許についてもコストとその効果を十分に考慮した上、必要な技術を厳選して、出願・審査請求・権利維持をするという節度が肝要である。(特許室)

# 1次元および2次元粒子ランダム分散系の空間構造

Statistical Geometry of Random Configurations of  
Equal Disks in One and Two Dimensions

後藤 圭司\*  
Keishi Gotoh

## 1. は し が き

粒子集合体は数多くの物理、化学系の基本的なモデルとして重要な役割を果たして来ている。例えば2次元系では、Random Sequential Adsorption (RSA) モデルがあり、不可逆吸着<sup>1,2)</sup>、ポリマーの酸化<sup>3)</sup>、生体膜<sup>4)</sup>、タンパク質の吸着<sup>5)</sup>などの研究に用いられている。またモンテカルロ法による計算機シミュレーション<sup>6)</sup>によって金属原子の気相からの析出過程が研究されている<sup>7)</sup>。計算機の普及によって、粉体工学でも粒子1個1個の挙動の数値シミュレーションが行なわれており、粉粒体の流動、凝集、充填などの問題が研究されている<sup>8)</sup>。

本稿では1次元および2次元粒子ランダム分散系の空間構造に関する研究を筆者の研究結果を混じえて概説する。数学的な取扱いや数値シミュレーションは1次元や2次元系の方が3次元系よりはるかに簡単で、結果がそのまま図示でき直観的に理解しやすい。しかし例外もあり、動径分布関数は Percus-Yevick 近似で3次元の場合は解析的に解かれているが、2次元の場合には解析解がないので数値計算が必要で取扱いが面倒である。以下第2章では、厳密解が既知の1次元粒子配列問題をまず概説する。第3章では、種々の2次元粒子分散系についてその空間構造を考察し比較検討する。

## 2. 1次元粒子ランダム配列構造

ランダム密充填に近く、各粒子が接触状態に近づくとき、粒子集合体の空間構造の差異が計算誤差の影響を強く受けるようになるので、他の計算機で別の乱数を発生させて再計算してみる必要が生じる場合がある。この様な

場合には、シミュレーション結果の精度を検証するために、厳密な解析解が既知の1次元粒子ランダム配列が有用である。以下ではまず離散系の場合を述べ、その結果を連続系に応用する。

### 2.1 離散系の空間構造

等間隔に配列した一連の球を Fig. 1 に示したように連結棒でつなぐ場合を考える。2個の隣り合う球が他の球と連結しないで存在するものをサイズ2の孤立体、3個の連続する球が他の球と連結しないで存在するものをサイズ3の孤立体、……、 $n$ 個の連続する球が他の球と連結しないで存在するものをサイズ $n$ の孤立体と呼ぼう。サイズ $n$ の孤立体は2個の区別可能なサイズ $(n-1)$ の孤立体を含み、3個の区別可能なサイズ $(n-2)$ の孤立体を含んでいる。以下同様である。Fig. 1 はサイズ4の孤立体を含みうるサイズ3とサイズ2の孤立体の説明図である。サイズ4の孤立体としたので、両端の球のすぐ外側の球は孤立体ではなく、更に外側の球と連結している。いま、 $N$ 個の球の配列が $M$ 個ある系におい

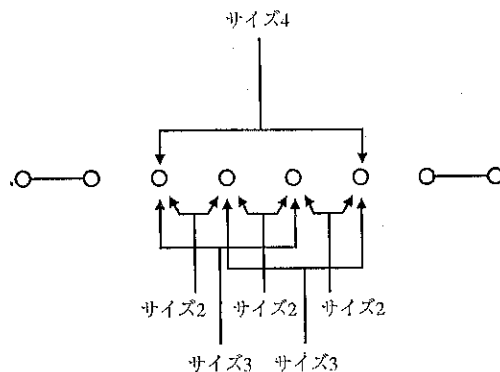


Fig. 1 サイズ4の孤立体の説明図

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

て、隣り合う2個の球を任意に選んで連結棒でつなぐ操作を繰り返す場合を考える。重複した結合は許されないとし、時刻  $t \sim t+dt$  の間に隣り合う2個の球が結合される確率を  $k(t)dt$  とする。 $j$  番目の配列中に存在するサイズ  $n$  の孤立体の個数を時刻  $t$  で  $C^{(j)}(n, t)$  とすれば次式をうる<sup>9)</sup>。

$$-dC^{(j)}(n, t)/dt = k(t) \{ (n-1)C^{(j)}(n, t) + 2C^{(j)}(n+1, t) \} \quad (1)$$

上式はサイズ  $n$  の孤立体の個数の減少速度を表している。サイズ  $n$  の孤立体の内部にある2個の隣接球が結合する場合の数は  $(n-1)$  通りあり、上式右边第1項はサイズ  $n$  の孤立体が単位時間に内部破壊する場合の数を表わしている。孤立体の両端にある球の一方が外側に隣接する球と結合する事によってもその孤立体は破壊される。これは両側に2通りある。その一方はサイズ  $n$  の孤立体を含むサイズ  $(n+1)$  の孤立体に含まれるから、上式右边第2項が導かれる。M個の配列に対するサイズ  $n$  の孤立体の平均個数は次式となる。

$$\bar{C}(n, t) = M^{-1} \sum_{j=1}^M C^{(j)}(n, t) \quad (2)$$

同様な平均化を行えば式(1)は次式となる。

$$-d\bar{C}(n, t)/dt = k(t) \{ (n-1)\bar{C}(n, t) + 2\bar{C}(n+1, t) \} \quad (3)$$

$N$ 個の球の配列において、サイズ  $n$  の孤立体を作る可能な数は  $(N-n+1)$  通りあるから、 $t=0$  における初期条件は次式となる。

$$\bar{C}(n, 0) = N - n + 1 \quad (4)$$

ここで

$$z \equiv \int_0^t k(t) dt, \quad dz \equiv k(t) dt$$

とおいて式(3)を次式のように簡単化する。

$$-d\bar{C}(n, z)/dz = (n-1)\bar{C}(n, z) + 2\bar{C}(n+1, z) \quad (5)$$

式(4)を満足する式(5)の解は次式となる。

$$\bar{C}(n, z) = \exp[-(n-1)z] \sum_{s=0}^{N-n} (N-n-s+1) \times [2e^{-z}-2]^s / s! \quad (6)$$

したがって、サイズ  $n$  の孤立体の生存確率は次式となる。

$$P(n, z) = \frac{\bar{C}(n, z)}{N-n+1} = \exp[-(n-1)z] \sum_{s=0}^{N-n} \left\{ 1 - \frac{S}{N-n+1} \right\} \frac{[2e^{-z}-2]^s}{s!} \quad (7)$$

$$\rightarrow \exp[-(n-1)z] \exp[-2(1-e^{-z})] : N \rightarrow \infty \quad (8)$$

$z=\infty$  すなわち長時間経過後、任意の球が  $n=1$  すなわち1個の孤立体として生存する確率は式(8)から

$$P(1, \infty) = e^{-2} \quad (9)$$

上記では連結棒を毎回1本だけ配置して隣接する2個の球をランダムに結合したが、今度は連結棒  $(k-1)$  本を連続する球に配置し、毎回  $k$  個の球の結合体を作る場合を考える。連続した  $n$  個の孤立球からなるサイズ  $n$  の孤立体の時刻  $t$  における存在確率を  $P(n, t)$  とすれば、式(1)~(3)の場合と同様な考察から次式をうる<sup>10)</sup>。

$$-dP(n, t)/dt = (n-k+1)P(n, t) + 2 \sum_{j=1}^{k-1} P(n+j, t) \quad (10)$$

ただし  $n \geq k$

上式右边第2項の  $P(n+j, t)$  は  $n$  を含み、 $j$  個だけ外側にはみ出したサイズ  $(n+j)$  の孤立体の存在確率である。

$$P(n, t) \equiv F(t) \exp[-(n-k+1)t] \quad (11)$$

とおいて式(10)を解けば次式をうる。

$$F(t) = \exp \left[ -2 \sum_{j=1}^{k-1} \frac{1-e^{-jt}}{j} \right], \quad k \geq 2 \quad (12)$$

ここで初期条件は  $P(n, 0) = 1$  であるから  $F(0) = 1$  となっている。

長時間経過して  $k$  個の球の連結体ができる間隔がなくなって  $n \leq k$  となった場合には、式(10)は次式のように表わされる。

$$-dP(n, t)/dt = (k-n+1)P(k, t) + 2 \sum_{j=1}^{n-1} P(k+j, t) \quad (13)$$

ただし  $n \leq k$

上式の右边は、式(10)の右边において  $n$  を  $k$  に、 $k$  を  $n$  に置換することによってえられる。式(10)の解である式(11)で  $n=k$  において  $P(k, t)$  を、 $n=k+j$  において  $P(k+j, t)$  を求め、式(13)に代入して解けば次式をうる<sup>10)</sup>。

$$P(n, t) = 1 - \int_0^t \left\{ (k-n+1) + 2 \sum_{j=1}^{n-1} e^{-ju} \right\} e^{-u} F(u) du \quad (14)$$

ただし  $n \leq k$ 、初期条件は  $P(n, 0) = 1$  である。したがって連結棒で覆われている区間の割合、すなわち被覆率は式(14)を用いて次式となる。

$$y(t) = 1 - P(1, t) = k \int_0^t e^{-u} F(u) du \quad (15)$$

ただし  $F(u)$  は式(12)で定義されている。 $k=1$  と2の場合

合には上式は簡単に解けて、それぞれ式(16)と(17)をうる。

$$y(t) = 1 - e^{-t} \quad : k=1 \text{ の場合} \quad (16)$$

$$= 1 - \exp[-2(1 - e^{-t})] \quad : k=2 \text{ の場合} \quad (17)$$

被覆率の最大値は毎回作る球の結合体のサイズ  $k$  の値によって異なり、当然の事ではあるが、孤立体で  $k=1$  の場合は  $y(\infty)=1$  となる。

以上の結果を次節で連続化する。

## 2.2 連続系の空間構造

Fig. 2 に示した直線区間  $L$  上に長さ  $a$  の粒子を重ならない条件下でランダムに配置する。時刻  $t$  において粒子が占める長さの割合、すなわち被覆率  $y(t)$  を求めよう。先に Fig. 1 で述べた球の配列において、隣接球を結ぶ連結棒の長さを 1 とし、 $k$  個の連結棒がつながってできる区間の長さを  $a$  とすれば、前節の結果がそのまま利用できる。すなわち式(11)と式(14)において  $k$  を  $a$  と置換え、さらに  $at \equiv \tau$ ,  $n/a \equiv x$  とおいて無次元化し、式を連続化すれば、区間  $x \sim x+dx$  に粒子が存在しない確率は次式となる。

$$f(x, \tau) dx = -\frac{dP(x, \tau)}{dx} dx$$

$$= \begin{cases} \tau dx \exp\left[-(x-1)\tau - 2\int_0^{\tau} \frac{1-e^{-v}}{v} dv\right] & (x \geq 1) \quad (18a) \\ dx \int_0^{\tau} (-1 + 2e^{-xv}) \exp\left[-2\int_0^{\tau} \frac{1-e^{-v}}{v} dv\right] dv & (0 \leq x \leq 1) \quad (18b) \end{cases}$$

したがって Fig. 2 の直線が粒子で覆われる確率、すなわち被覆率は時刻  $\tau$  において次式となる<sup>3), 11)</sup>。

$$y(\tau) = 1 - \int_0^{\infty} f(x, \tau) dx = \int_0^{\tau} \exp\left[-2\int_0^{\tau} \frac{1-e^{-v}}{v} dv\right] dv \quad (19)$$

長時間後、すなわち  $\tau \rightarrow \infty$  では式(19)は次式で近似できる<sup>12)</sup>。

$$y(\tau) = y(\infty) - e^{-2\gamma/\tau} + \dots \quad (20)$$

ここでオイラー定数  $\gamma = 0.5772\dots$ ,  $y(\infty) = 0.747597$  である。 $y(\infty)$  の値は式(19)の数値計算結果である。

最後に、長時間後 ( $\tau = \infty$ ) 粒子が存在しない区間の大きさの分布  $P(x)$  を求めよう。 $P(x) \propto -df(x, \infty)/dx \equiv S$

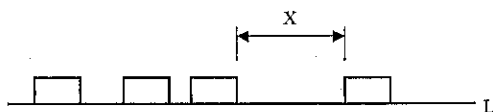


Fig. 2 長さ  $a$  の粒子のランダム配列

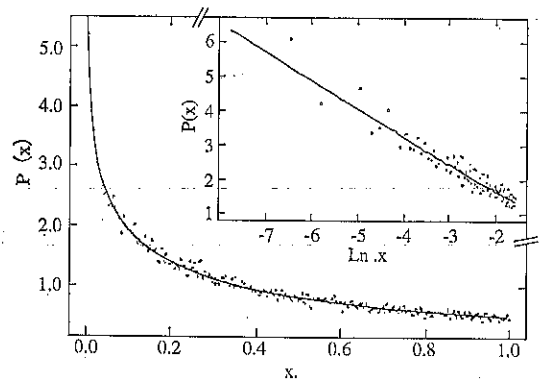


Fig. 3 粒子が存在しない区間の大きさの分布、式(21)

であるから、式(18)より

$$P(x) = \frac{S}{\int_0^{\infty} S dx} = \frac{2}{y(\infty)} \int_0^{\infty} z e^{-xz} \exp\left[-2\int_0^z \frac{1-e^{-v}}{v} dv\right] dz \quad (21)$$

ただし  $0 \leq x \leq 1$

上式は別の手法によっても導かれている<sup>13)</sup>。この分布関数は  $x \rightarrow 0$  で発散する。すなわち

$$P(x) = -\frac{2}{y(\infty)} e^{-2\gamma} \ln x + \dots \quad (22)$$

以上の 1 次元粒子ランダム配列に関する解析結果は計算機シミュレーションの精度の考察に利用できる重要な結果である。例えば式(21)の  $P(x)$  を計算機シミュレーション実験結果と比較したのが Fig. 3 である。

## 3. 2 次元粒子ランダム分散系の空間構造

### 3.1 計算機シミュレーション手法の概要

2 次元粒子ランダム分散系の計算機シミュレーションには、対象とする粒子濃度の違いによって種々の手法がある。これを Table 1 にまとめた<sup>14)</sup>。最も基本的で重要な手法は Table 1 (a) の Random Sequential Adsorption (RSA) 法であり、吹着現象のモデルとして広く用いられている。このモデルで作られる粒子分散系の面積分率、すなわち被覆率の最大値は  $y = 0.5472 \pm 0.0002$  と報告されている<sup>15)</sup>。

Hinrichsen ら<sup>16)</sup>は RSA 法を改良し、粒子分散系を「圧縮」することによってさらに被覆率が高いランダム充填体を作った。その方法の概要は Table 1 (b) の様であり、被覆率を最大  $y = 0.772 \pm 0.002$  まで高めることができる。この値は、いわゆる 2 次元粒子系のランダム疎充填率  $y = 0.78$  に近い。なお、ランダム密充填率は  $y = 0.82$  であり<sup>16)</sup>、その簡単な理論的説明<sup>15)</sup>によれ

Table 1 2次元粒子ランダム分散系を作る計算機シミュレーション手法の概要

(a) Random Sequential Adsorption (RSA) モデル

等しい大きさの円板状粒子を1個ずつ順番に正方形の領域内のランダムな位置に配置する。周期境界条件をつけ、領域の周囲には全く同じ正方形と粒子群の存在を仮想する。これによって領域を囲む壁の影響を除去できる。挿入粒子が既存の粒子と重なる場合は、新たに別の挿入粒子を選定する。既存の粒子との重なりがなければ、挿入粒子をその位置に固定する。以上の操作を繰返し行なって所定の被覆率に相当する粒子個数を領域内に挿入する。

(b) ランダム充填体

上記のRSAモデルでえられる被覆率は最大で $\eta=0.5472$ である。これをさらに高めるために、以下の「圧縮」操作を行なう。各粒子1個を含むボロノイ多角形を作り、その最大内接円の中心に粒子の中心を移す。この操作を全ての粒子について行なった後、隣り合ういずれかの粒子がはじめて接触するまで全ての粒子の半径を一様に増大させる。以上の操作を何回も繰返すことによって被覆率を最大 $\eta=0.772$ まで高めることができる。

(c) ランダム凝集体

中心に置れた3個の円板状粒子からなる核に向かって、ランダムに定めた方向から次々に新しい粒子を落下させる。中心に向う強い求心力が作用しているとし、落下粒子は2個の既存粒子に支えられて安定するまで、既存粒子上を中心に向かって転がり落ちるとする。

(d) モンテカルロ法

正方形領域に粒子を所定の濃度になる個数だけ挿

入する。その初期配列は簡単のために通常規則的にとられる。RSAモデル(a)の場合と同様に周期境界条件をつける。任意の粒子 $i$ について、周囲に存在する全ての他粒子との相互作用エネルギー $U_i$ を計算する。次に粒子 $i$ を $x$ 方向に $k_x\delta$ 、 $y$ 方向に $k_y\delta$ だけ移動し、 $j$ 点に移す。ただし $k_x$ と $k_y$ は $-1\sim 1$ の範囲の値をとる乱数である。また $\delta$ は許容移動量の最大値で、例えば粒子直径の1/5程度にとられる。移動後の $j$ 点において、周囲に存在する全ての他粒子との相互作用エネルギー $U_j$ を計算する。もし $U_j \leq U_i$ なら粒子 $i$ を $j$ 点に固定し、次の粒子の移動に移る。 $U_j > U_i$ なら $p = \exp[-(U_j - U_i)/k_B T]$ の確率で移動を許す。すなわち、 $0 < r < 1$ の範囲の別の乱数 $r$ を選定し、 $r \leq p$ なら粒子 $i$ を $j$ 点に固定し、 $r > p$ なら粒子 $i$ を元の位置に戻し、次の粒子の移動に移る。ただし $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度である。以上の粒子移動を全ての粒子について行ない、平衡状態に達するまで何回も移動を繰返す。なお、剛体粒子の場合は、粒子同士が重なると $p=0$ 、それ以外は $p=1$ となるから、重なった場合は移動は不可で元の位置に戻し、その他の場合は粒子の移動が許される。

(e) ランダム空孔を含む疎充填体

円板状粒子の正方配列(被覆率 $\eta=0.785$ )から所定の個数だけ粒子をランダムに抜取る。

(f) ランダム空孔を含む最密充填体

円板状粒子の最密6方配列(被覆率 $\eta=0.907$ )から所定の個数だけ粒子をランダムに抜取る。

ば $\eta=\pi^2/12=0.822$ となっている。

Bennett<sup>17)</sup>は凝集体の核生長の計算機シミュレーションモデルを作った。この手法を2次元系に適用し、Table 1 (c)によって約1000個の粒子からなる円形状の2次元ランダム凝集体を作ると、その中心部と外周部の充填率はそれぞれ $\eta=0.839$ と $\eta=0.823$ であり、凝集体の中心部は規則充填構造に近い配列を含むため充填率が高くなっているが、外周部に近づくにつれてランダム密充填率に漸近することがわかる<sup>14)</sup>。

モンテカルロ法<sup>18)</sup>は統計熱力学で広く用いられている原子や分子系の計算機シミュレーション法であり、種々

の物質の性質を知る上で重要である。この概要はTable 1 (d)の様である。本稿ではこの手法をいわゆる剛体円板系に適用した場合<sup>18),19)</sup>を取扱う。

規則充填からもランダム分散系を作ることができる。この概要はTable 1 (e)と(f)の様であるが、同じ「ランダム系」と言っても前述のものとは違う構造であることは当然である。

### 3.2 2次元粒子ランダム分散系の空間構造

大きさを持たない点のランダム分散系の空間構造についてはAboavによる一連の研究<sup>20),21)</sup>があり、各点を

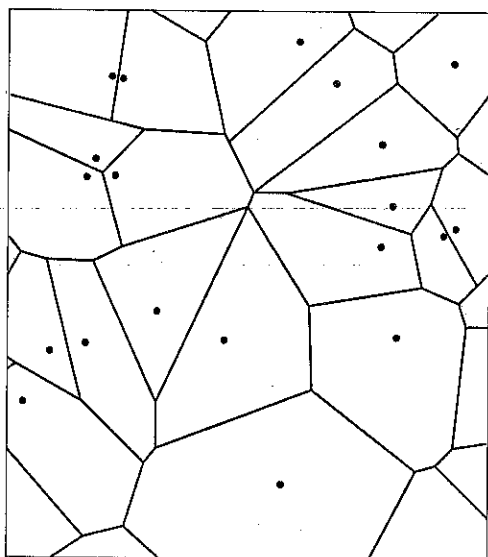


Fig. 4 ボロノイ多角形の説明図

含むモザイク状の図形の構造が種々考察されている。その代表的なものは、よく知られたボロノイ多角形をセルとする平面の分割法である。これは Fig. 4 に示したように、着目中心粒子（大きさを考えない場合は中心点のみ）と周りの全ての近接粒子の中心点を結び、各線の2等分線を引いたとき、着目中心粒子を含み最も内側にできる多角形をボロノイ多角形と呼ぶ。このボロノイ多角形は各々1個の粒子を含み、平面全体をくまなく覆うことができるので、粒子分散系を構成するセル（細胞）と考えることができる。セルの平均形状は六角形であるが、その大きさや形には分布があり、各辺の長さや角数の分布についての詳細な研究がある<sup>(12), (18), (19), (22)</sup>。また2次元粒子ランダム分散系では動径分布関数<sup>(23), (24)</sup>や粒子間の空隙に入りうる空隙のサイズ分布<sup>(11), (12), (25)</sup>に関する研究も報告されている。本稿ではボロノイセルの面積分布を主眼とし、種々の研究結果をまとめて概説する。

ボロノイセルは粒子分散系の局所空間構造を考察する上での最小単位である。セル1個の面積を  $a$ 、その平均値と  $\langle a \rangle$  とし、次式の  $r$  でセル面積の規則性を定義する。

$$r = (\langle a \rangle / s)^2, \quad s^2 \equiv \langle (a - \langle a \rangle)^2 \rangle \quad (23)$$

ただし  $s^2$  は分散で、 $\langle \rangle$  は平均値を意味する。 $a$  を無次元化し  $x = a / \langle a \rangle$  とおいて、規格化した  $x$  の確率分布関数を  $P(x)$  とおけば、ボロノイセル面積の規則性は次式で表わされる。

$$r = 1 / \int_0^\infty (x-1)^2 P(x) dx \quad (24)$$

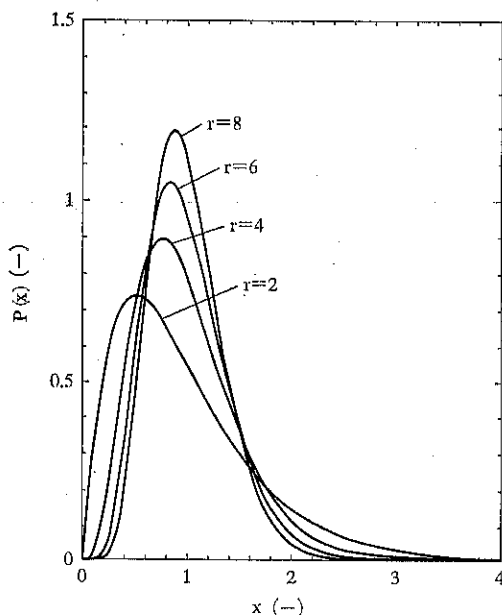


Fig. 5 ガンマ分布関数、式(25)

大きさを持たない点のランダム分散系では粒子の面積分率、すなわち被覆率は  $y=0$  であり、この様な系については  $P(x)$  がガンマ分布に従うことが知られている<sup>(7), (26)</sup>。

$$P(x) = r^r x^{r-1} e^{-rx} / \Gamma(r) \quad (25)$$

ここで  $\Gamma(\cdot)$  はガンマ関数であり、分布の形は  $r$  の値のみによって定まる。式(25)は Schulz 分布とも呼ばれ、Fig. 5 に示した分布曲線を与える<sup>(27)</sup>。Table 1 の2次元粒子ランダム分散系の種々の被覆率  $y$  について、ボロノイセルの面積分布を求め、式(25)の定義に従ってセル面積の規則性  $r$  を求めて Fig. 6 に示した。RSA モデル(a)とその圧縮モデル(b)は Fig. 6 中の直線を与え、次式の関係がえられる<sup>(14)</sup>。

$$r = 3.6 \exp[5.4y] \quad (26)$$

$y=0$  における  $r=3.6$  は、Weaire ら<sup>(28)</sup> による理論値  $r=2\pi/\sqrt{3}$  に一致している。RSA モデル(a)では  $y=0.5472$ 、その圧縮モデル(b)では  $y=0.772$  に  $r$  の飽和点が存在し  $dr/dy=0$  となるので、そのままの計算手法で作った粒子分散系では規則性  $r$  を増大させることができない。式(26)の関係を満足する粒子分散系が最もランダムな系と言える。これより大きな  $r$  の値をもつ系は Fig. 6 のcからわかる様に、局部的に規則配列構造を含むと言える。また式(26)より小さな  $r$  の値を示す系は Fig. 6 のeやf曲線からわかるように、粒子が存在しない空隙を局部的に有する系であると言える。

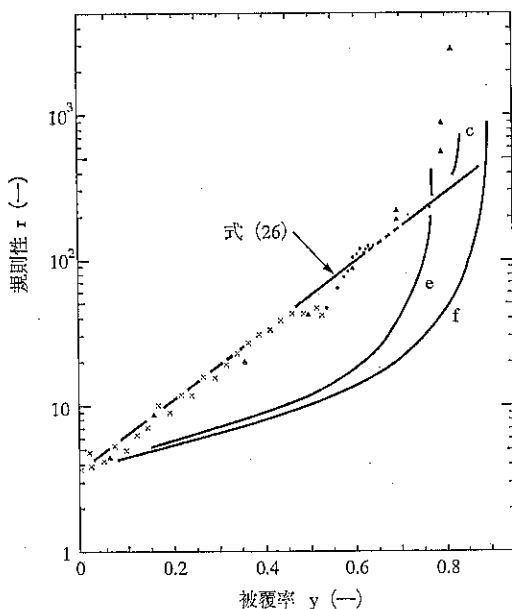


Fig. 6 被覆率と分散系の規則性の関係

×印は(a), ●印と…は(b), ▲印は(d)の場合,  
記号(a)~(f)は Table 1 の場合と対応する。

#### 4. む す び

1次元および2次元粒子ランダム分散系の空間構造に関する研究を筆者の研究結果を含めて概説した。1次元系は空孔分布や粒子の被覆率などが解析的に解かれているので、計算機シミュレーションの精度を検討する上で有用である。2次元粒子ランダム分散系は吸着や析出現象の基本モデルとして利用されている。本稿ではその空間構造を主としてポロノイセルの面積分布によって考察し、セル面積の規則性によって種々の分散系を比較検討した。式(26)は重要な結果であり、ランダム性の尺度の基本となる。すなわち、与えられた被覆率 $\gamma$ に対して式(26)による規則性 $r$ の実測値と、式(26)による計算値との差の大小によって粒子分散状態のランダム性の度合いを推定できる。本稿では等しい大きさの円板状粒子を扱ったが、鎖状結合体<sup>28)</sup>、だ円形粒子<sup>29)</sup>、正方形状粒子<sup>30)</sup>などの集合体に関する研究もあることを付記して筆を置く。

#### 引 用 文 献

- 1) Dickman, R., Wang, J.-S. and Jensen, I. *J. Chem. Phys.*, **94**, 8252 (1991).
- 2) Brosilow, B. J., Ziff, R. M. and Vigil, R. D. *Phys. Rev. A*, **43**, 631 (1991).
- 3) González, J. J., Hemmer, P. C. and Høye, J. S. *Chem. Phys.*, **3**, 228 (1974).

- 4) Finegold, L. and Donnell, J. T. *Nature*, **278**, 443 (1979).
- 5) Feder, J. and Glaever, I. *J. Coll. Interface Sci.*, **78**, 144 (1980).
- 6) Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. and Teller, E. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- 7) Di Cenzo, S. B. and Wertheim, G. K. *Phys. Rev. B*, **39**, 6792 (1989).
- 8) 第28回夏期シンポジウム講演要旨集：粉体工学における数値シミュレーション，粉体工学会 (1992).
- 9) Cohen, E. R. and Reiss, H. *J. Chem. Phys.*, **38**, 680 (1963).
- 10) Rodgers, G. J. *Phys. Rev. A*, **45**, 3432 (1992).
- 11) Feder, J. *J. theor. Biol.*, **87**, 237 (1980).
- 12) Hinrichsen, E. L., Feder, J. and Jøssang, T. *J. Statist. Phys.*, **44**, 793 (1986).
- 13) Mackenzie, J. K. *J. Chem. Phys.*, **37**, 723 (1962).
- 14) Gotoh, K. *Phys. Rev. E*, **47**, 316 (1993).
- 15) Hinrichsen, E. L., Feder, J. and Jøssang, T. *Phys. Rev. A*, **41**, 4199. (1990).
- 16) Berryman, J. G. "Advances in the Mechanics and the Flow of Granular Materials Vol. I (ed. Shahinpoor, M.), p.1-18, TransTech, Germany (1983).
- 17) Bennett, C. H. *J. Appl. Phys.*, **43**, 2727 (1972).
- 18) Fraser, D. P., Zuckermann, M. J. and Mouritsen, O. G. *Phys. Rev. A*, **42**, 3186 (1990).
- 19) Fraser, D. P. *Materials Characterization*, **26**, 73 (1991).
- 20) Aboav, D. A. *Metallography*, **17**, 383 (1985).
- 21) Aboav, D. A. *Metallography*, **18**, 129 (1985).
- 22) Boots, B. N. *Metallography*, **20**, 231 (1987).
- 23) Lado, F. J. *Chem. Phys.*, **49**, 3092 (1968).
- 24) Steele, W. A. *J. Chem. Phys.*, **65**, 5256 (1976).
- 25) Hoover, W. G. *J. Chem. Phys.*, **70**, 1837 (1979).
- 26) Weaire, D., Kermode, J. P. and Wejchert J. *Phil. Mag. B*, **53**, L101 (1986).
- 27) Miller, C. A. and Torquato, S. *Phys. Rev. B*, **40**, 7101 (1989).
- 28) Honnell, K. G. and Hall, C. K. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1841 (1989).
- 29) Cuesta, J. A. and Frenkel, D. *Phys. Rev. A*, **42**, 2126 (1990).
- 30) Brosilow, B. J., Ziff, R. M. and Vigil, R. D. *Phys. Rev. A*, **43**, 631 (1991).

# 混合粉碎の効果と工学的利用法

齋藤 文良\* 柳 鎬鎮\*  
Fumio Saito Hojin Ryu

## 1. はじめに

近年の先端材料といわれるものは、もちろん素材が高純度となっていることや精密に形態制御されていることあるいは微粒子状態となっていることも重要であるが、構成成分が素材中に均一分散し、かつ、整然と複合化形態をとっていることも要件の一つとなっている。このことは、例えば、半導体の機能性セラミックス等の複合材料では、微視的スケールにおける構造の規則性、方向性などがその材料の特性・機能を決定する重要な因子になっていることから容易に推察される。ある意味では微粒化した固体材料の精密な複合化技術は新しい材料の開発を進捗させる鍵を握っているといっても過言ではない。

微粒子複合材料を得ようとする方法は幾つかある<sup>2)</sup>が、機械的手法に限定すると粉碎・混合法が最もポピュラーであろう。この手法では、単に各原料を微粒化してから混合処理するメリットもあるが、粉碎・混合機などを用いて微粒化と同時に混合処理すると一層効果的である場合が少なくない。混合粉碎法は、これを行う一つの手段であり、粉碎による微粒化促進効果と、そこで発現するメカノケミカル効果<sup>3)</sup>を利用して各構成成分の均一混合・分散を同時に達成させるものである。混合粉碎を利用して原料粉体を微粒化・均一混合分散化させた場合、その混合粉体は熱力学的には非平衡状態にあり、状態図では説明できないさまざまな新しい材料の出現を可能にするものと期待される。これらの点で混合粉碎法は熱処理による熱力学的平衡状態における材料設計では得られない新しい材料開発の手段としても注目に値する。また、混合粉碎は異種粉体の微粒化とメカノケミカル効果による均一混合・分散化を促進させるため、その後の粉体処理工程を容易にしたり、あるいは最終製品の性能を著しく向上させることがある<sup>4)</sup>。

本稿では、混合粉碎の効果として、結晶質固体からのセラミックスの合成に及ぼす原料粉体の混合粉碎効果に関する話題を紹介し、あわせてその工学的利用法としての素材プロセッシングへの適用性について述べることにする。

## 2. 混合粉碎の効果

### 2.1 ムライトの合成<sup>4)</sup>

ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) は、古くから耐火物、化学用磁器、電子材料用部品の素材として親しまれてきた。また、近年では、組成を厳密に制御し、不純物を厳重に管理した高純度なムライトが製造されるようになってきた<sup>5)</sup>。この高純度ムライトは、1) 1673Kでアルミナの3倍の強度を持つ。2) 耐クリープ性に優れている。3) 高温での酸化劣化がない。4) 軽量で熱膨張・熱伝導率が小さい。5) 化学的に安定で、耐食性に優れる。6) 電気絶縁性に優れる。等の特徴を有することから、高温炉材や耐熱材料成分等として、その用途が一段と拡大しつつある。高純度ムライトの原料粉体は、一般には、ゾル・ゲル法、アルコキシド法、共沈法、熱分解法等によって調製されている<sup>6)</sup>が、これらの原料粉体作製法は、均一な粉体を得ようとする場合には優れているが、製造コストが極めて高く、大量な粉体製造法としては改良を要する。そこで注目されるのが、いわゆる Break-down 法 (粉碎法) である<sup>7)</sup>。この粉碎法は出発原料の粉碎過程でのコンタミネーションや粒度分布などの問題を保有するが、分離・分級法を組み合わせることによりエネルギーコスト的にも安価な方法であり、将来のムライトの工業化製造プロセスへの適用も充分考えられる。

以下には、カオリナイトと水酸化アルミニウムを出発原料としてムライトを合成するプロセスにおける乾式混合粉碎の効果について述べることにする。

ムライトは、Fig. 1 の状態図<sup>8)</sup>から明らかなように化

\* 東北大学素材工学研究所  
(仙台市青葉区片平2丁目1-1)  
Tel. (022) 227-6200, 内線2804

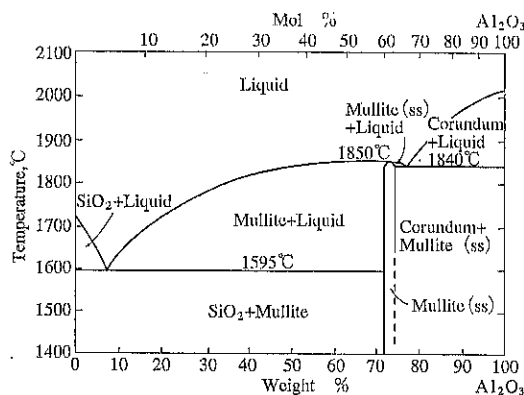


Fig. 1 Phase diagram for  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  system<sup>3)</sup>

学組成に関する許容度が極めて小さく、したがって、結晶性固体を出発物質とする場合には、焼結前の混合粉体のマクロ並びにミクロなスケールにおける均一混合が保証されていることが必要であり、具体的には粉体のどの部分を取ってもムライトの化学量論比に達しているような均一混合状態が望まれる。実験では、あらかじめムライトの化学量論比 ( $\text{Al}:\text{Si}=3:1$ ) になるように天然カオリナイト ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) と水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) を秤量・混合し、これを1つは自動乳鉢で1hr 混合処理した場合と、もう1つは遊星ボールミルにより所定の時間乾式にて混合粉砕処理した場合の2つの処理方法で混合試料を準備した。それぞれの粉砕産物のX線回折強度パターンを Fig. 2 に示した。同図より単に自動乳鉢で混合した場合 (ここでは単に混合処理のみを行ったので、以下にはこの処理産物の表示を粉砕時間 0 min の混合粉体試料と表示することにした。) には結晶質各試料の特徴的な回折強度パターンが重複して観察され、しかも回折強度パターンには特別な変化は認められない。これに対して、混合粉砕した試料では粉砕時間の増大に伴い回折強度ピークは徐々に低下し、1hr 粉砕で、強度パターンはX線的にはほぼ無定形状態になる。この混合粉砕過程における産物の比表面積及び形態の変化をそれぞれ Fig. 3, 4 に示したが、それによると粉砕時間の増大とともに比表面積ははじめは増大するが、やがて減少に転じ、その後は緩やかな減少傾向を示す。また、産物形態は粉砕時間 0-min (Fig. 4 (A)) では、原料試料の特徴的な形態である階段状表面を持つ粒子の集合体となっているが、この形態は粉砕時間の増大とともに変化し、60-min (同図 (B)) では微細粒子の凝集物と思われる形態をとることがわかる。また、徐々に球形化しながら凝集物の数が増加していることも確認されている。粉砕によって生じた細かい粉体が凝集を開始す

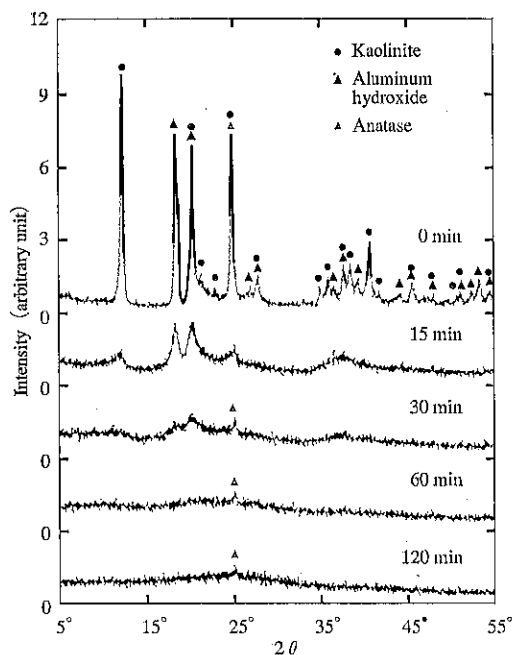


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of a kaolinite-aluminum hydroxide mixture for various grinding times.<sup>4)</sup>

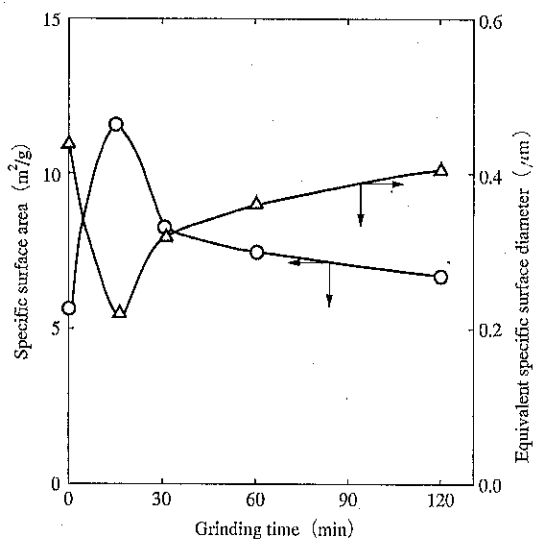
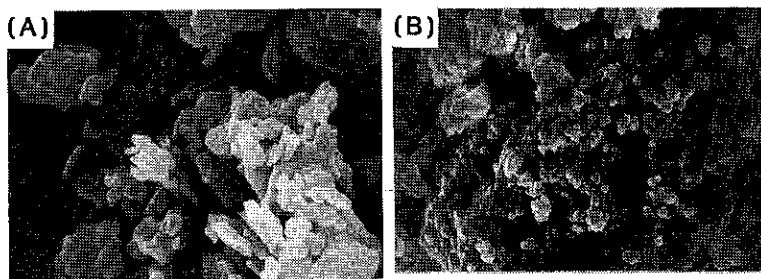
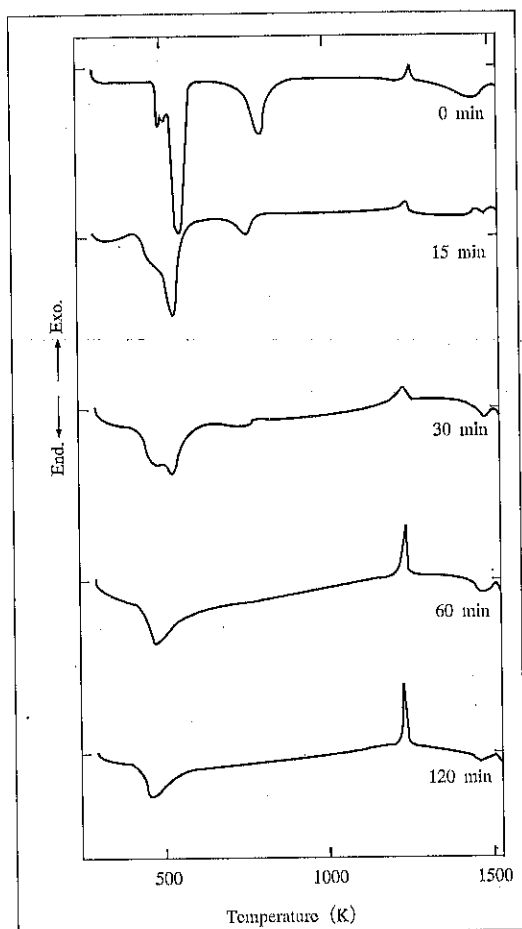


Fig. 3 Specific surface area and equivalent specific surface diameter of a kaolinite-aluminum hydroxide mixture as a function of grinding time.<sup>4)</sup>

る時間 (約15min) はほぼ比表面積が最大値を示す時間に対応し、この程度の粉砕で、既に試料の結晶構造は変化し、粒子サイズが微細となって互いに凝集していくも



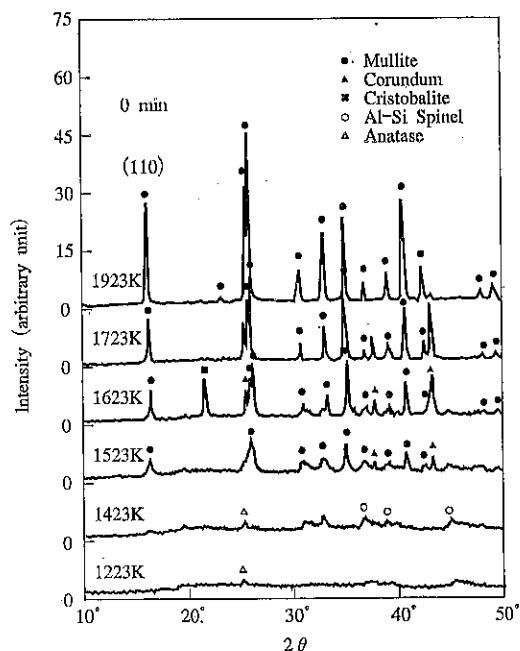
**Fig. 4** SEM photographs of unground and ground mixtures.<sup>4)</sup>  
 (A) 0 min ground mixture  
 (B) 60 min ground mixture



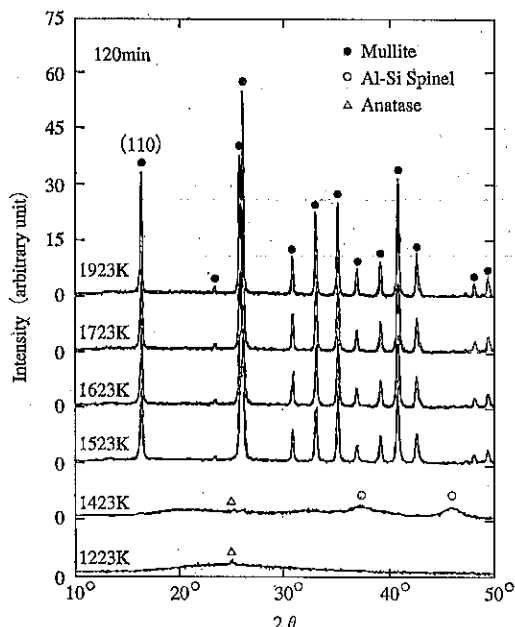
**Fig. 5** DTA curves for a kaolinite-aluminum hydroxide mixture with grinding time.<sup>4)</sup>

のと考えられる。Fig. 5 には混合試料並びに混合粉砕産物の示差熱分析結果 (TG-DTA) を示した。同図より混合試料では 480K, 550K で水酸化アルミニウムの

熱分解に伴う脱 (OH) による吸熱ピークが観察され<sup>9)</sup>, また, 770K ではカオリナイトの熱分解 (メタカオリナイトの生成と関連) に伴う脱 (OH) による吸熱ピークが観察される<sup>10)</sup>。一方, 粉砕産物については, 上記各吸熱ピーク温度は粉砕時間の増大とともに低温度側へ移動し, かつ, ピーク高さは徐々に小さくなり, 特にカオリナイトの吸熱ピークは 2hr 粉砕産物では認められなくなっている。このようにカオリナイトと水酸化アルミニウムの混合粉砕では, それらの鉱物の結晶構造を構成している (OH) 基が脱落し易くなり, 無定形となって熱



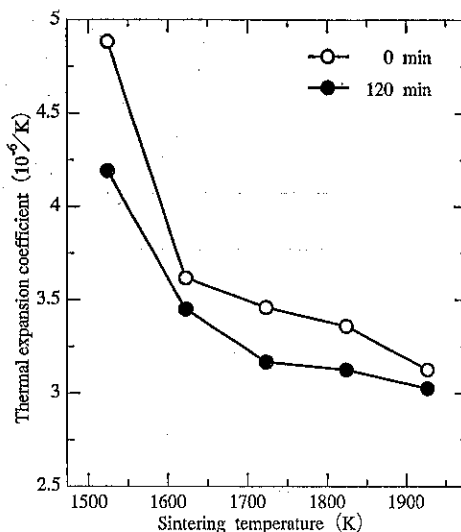
**Fig. 6** (a) X-ray diffraction patterns for sintered bodies of the unground mixture heated at various temperatures.<sup>4)</sup>



**Fig. 6** (b) X-ray diffraction patterns for sintered bodies of the 120 minutes ground mixture heated at various temperatures.<sup>4)</sup>

分解が低温度で達成され（熱分解が容易に進行し）易くなることがわかる。Fig. 6は、混合試料と 2hr 混合粉砕処理を行った試料を例に挙げ、1223K-1923K の温度範囲で 1 hr 熱処理して得られる焼結体の X線回折強度パターンを示した。同図より、1523K-1723K の温度範囲において、混合試料から得られる焼結体では1923K以上でムライト相のみが検出されるが、1523K-1823K の温度範囲（図には1823Kの結果は表示していない）ではムライト相の他にコランダム ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (六方晶系)), クリソバライト ( $\text{SiO}_2$  (正方晶系 (室温))) 各相が検出される。混合試料の場合には、1923K程度の高温度では固相拡散によって最終的に初期ムライト化学量論比まで反応が進行し、ムライト相が生成するが、ミクロ的には十分に均一混合が達成されていないため、1523K-1823K の温度範囲では状態図 (Fig. 1) からわかるように不純物相が生成したものと考えることができる。これに対して、混合粉砕産物から得られた焼結体では1523Kという比較的低温度においてもムライト相のみが検出され、他の不純物相が認められない。このことは混合粉砕処理が出発原料のミクロなスケールにおける均一混合・分散を促進し、かつ、構造変化により熱分解温度の低下をもたらし、結果として比較的低温度で高純度なムライトを生成させることに寄与したものと考えることができる。

Fig. 7には混合試料及び 2 hr 混合粉砕処理した産物を



**Fig. 7** Thermal expansion coefficient of sintered bodies for the unground and 120 minutes ground mixture in the range of room temperature to 1173K.<sup>11)</sup>

それぞれ同一条件で熱処理して得られた焼結体の熱膨張係数と焼結温度との関係を示した<sup>11)</sup>。同図より焼結温度が高くなると熱膨張係数は低下するが、これは焼結密度が高温度ほど高くなることと関連がある。また、混合試料からの焼結体の熱膨張係数は混合粉砕処理試料からの焼結体のそれより約 10-15 %低いことがわかる。低熱膨張係数のセラミックスを合成する手法の開発が重要な研究課題の一つとなっている状況の中で、原料粉体の混合粉砕処理が低熱膨張係数の焼結体を得る有効な手段となり得ることがわかった。

## 2.2 Y-Ba-Cu-O 系超伝導 セラミックスの合成<sup>12)</sup>

1987年に臨界温度 90K 以上の Y-Ba-Cu-O 系超伝導体が見いだされ<sup>12)</sup>以来、多くの研究者によってその特性が種々の角度から検討されてきた。Y-Ba-Cu-O 系超伝導体の合成における出発物質は共沈法、ゾル・ゲル法、噴霧乾燥法、噴霧熱分解法などによって準備されることもあるが、最初から、例えば  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  等の酸化物、炭化物結晶質固体を用い、これを何らかの方法で混合しその後熱処理によって合成するプロセスも充分考えられ、基礎研究がなされている<sup>14)-16)</sup>。この場合には焼結過程における雰囲気調整、温度制御なども重要であるが、焼結前の混合物の均一混合・分散が充分達成されていることが要求され、それが固相合成過程での  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (1-2-3 相) の形成、緻密化、焼結体の超

伝導特性等に大きく影響を及ぼす。ここでは  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  の各結晶質固体（粉末）を乾式にて混合粉碎し、これを焼結して得られる焼結体の超伝導特性に及ぼす粉碎処理効果について検討した結果を述べることにする。

混合粉碎の方法は、前述のカオリナイトと水酸化アルミニウムの混合粉碎と同様であり、3種類の粉末を混合し、自動乳鉢で1hr混合処理したものを粉碎時間0minの混合粉体試料（以下、単に混合試料と称する。）とし、遊星ボールミルにより15min-120min粉碎処理した試料を混合粉碎産物とした。粉碎産物の比表面積の変化をFig. 8に示したが、この場合も前項で述べたカオリナイトと水酸化アルミニウムの混合粉碎の結果と同様の傾向にあり、粉碎産物のSEM写真観察からも長時間粉碎処理は生じた微粒子の凝集効果を促進することが確

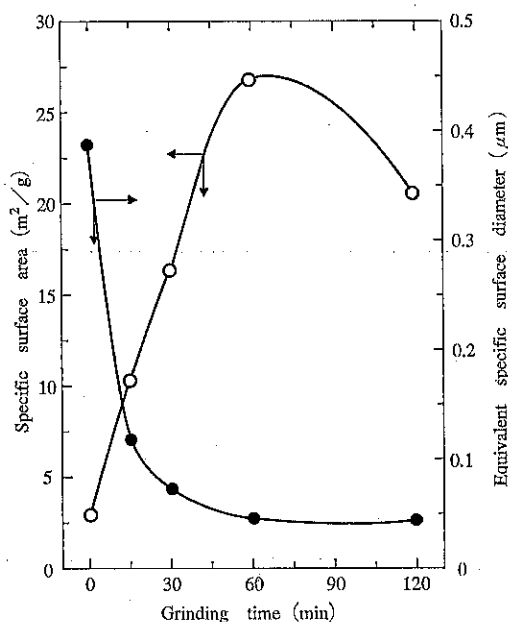


Fig. 8 Specific surface area and equivalent specific surface diameter of mixed powders as a function of grinding time.<sup>12)</sup>

認された。Fig. 9には粉碎産物のX線回折強度パターンを示したが、回折強度ピークは粉碎時間の増大とともに減少するが、120min粉碎でも回折強度は依然として結晶質のパターンを示し、無定形とはならない。しかしながら、この粉碎過程での各元素の混合度の変動係数は時間の経過とともに急激に減少し、混合度は良好になることがわかる。この結果、粉碎時間の増大とともに焼結体結晶粒子サイズは減少し、かつ、超伝導相（1-2-3相）も相対的に多くなるようである。Fig. 10には超伝導特

性値としての臨界温度および臨界電流密度と混合粉碎時間との関係を示した。同図より、臨界温度は粉碎時間によらず約90K一定となるが、臨界電流密度は粉碎時間の増大とともに増加し、60minで最大値150A/cm²を示

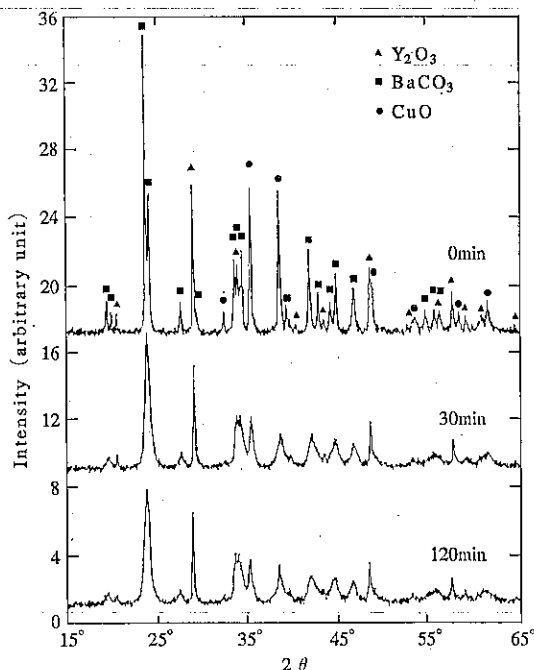


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of mixed powders for different grinding times.<sup>12)</sup>

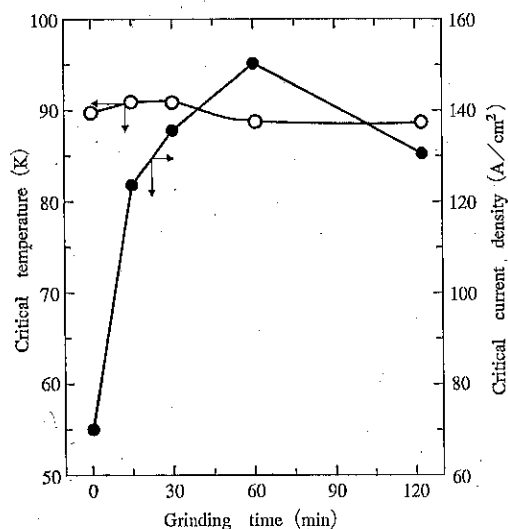


Fig. 10 Critical temperature, and critical current density, of sintered bodies as a function of grinding time.<sup>12)</sup>

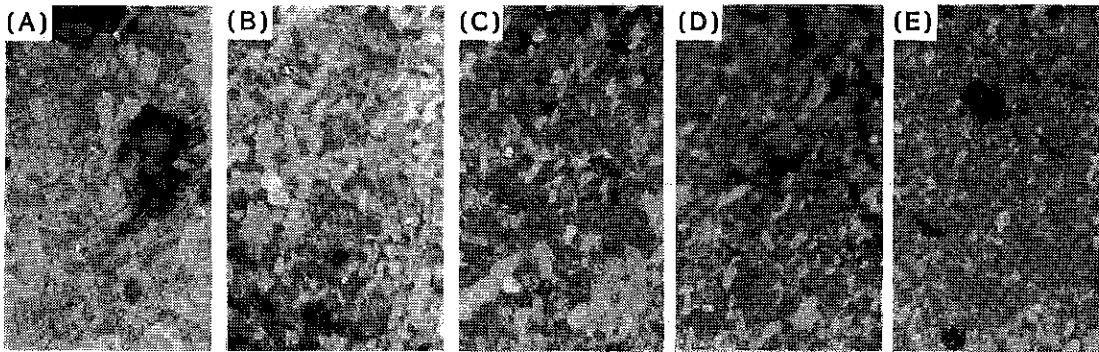


Fig. 11 Optical photographs of sintered bodies.<sup>12)</sup>  
(A) : 0 min, (B) : 15 min, (C) : 30 min,  
(D) : 60 min, (E) : 120 min

0.1 μm

した後、減少する。Fig. 11には焼結体の偏光顕微鏡による組織観察結果を示した。同図より、粉碎時間の増大とともに結晶粒子サイズは徐々に減少していく傾向にあることがわかる。これらのことから、粉碎時間 60minまでは焼結体組成の均一化が臨界電流密度を向上させることに貢献し、それ以後の粉碎では超伝導特性に対する組成の均一化に基づくプラスの効果を上回るほどにマイナス効果としての結晶粒界の増加が生じ、結果として臨界電流密度の減少をきたしたものと考えられる。

### 3. 素材プロセッシングへの適用性

混合粉碎は二種類以上の出発原料の同時粉碎処理法であり、その効果は全出発試料ないしは着目試料の微粒化と各成分相互の均一混合・分散化として発揮される。混合粉碎過程で発現するメカノケミカル効果は均一混合・分散化を助長する役割を果たす一方で、粉体そのものの改質、固相合成を促進することもある。これらの効果は素材プロセッシングにおいて極めて重要であり、将来、その効果を利用した新しい粉体処理プロセスの開発が期待される。以下、既往の混合粉碎に関する結果をその目的・特徴別に概説し、粉体処理プロセスへの適用性について述べることにする。

まず、粒子の微粒化を目的とする場合には、混合粉碎は効果的に働く場合とその逆の場合があり、充分に検討した上で適用する必要がある。すなわち、多成分系の混合粉碎では各々の物質の粉碎性の相違に基づき、一方の成分粒子が優先的に粉碎され、目的粒子径以下の粒子の混合割合が供給物の混合割合と異なる等の現象が表れることがある。田中<sup>17)</sup>は2成分系混合粉碎における産物の比表面積と粉碎時間との関係を5つのモデルで表示し、

種々の系に対する実験結果を解析してモデルの適用性を検討した。田中のモデルを Fig. 12 に示す。それによると、第1のモデルは構成成分の単独の粉碎性が消失し、あたかも均一試料のように粉碎が進行する場合である。第2のモデルは2成分の粉碎性がそれぞれ単独で粉碎された場合と同じになる場合である。第3のモデルは粉碎過程で粉碎性が良くなる場合と悪くなる場合との2つの状態が交互に表れる場合である。第4のモデルは、粉碎性の違いが助長され、粉碎性良好な成分は更に良くなる一方、悪い成分は更に粉碎されなくなる場合とした。第5のモデルは、第3と第4のモデルが同時に存在する場合に相当する。以上のモデルに対して、ケイ砂、白雲石、石灰石のそれぞれと重クロム酸カリウム結晶との混合粉碎を行った結果では、第3のモデルに近いことが示されている。また、単独粉碎と混合粉碎との粉碎性の比較において、硬質、軟質いずれの試料も混合粉碎においては粉碎性が悪くなるとしている。Holmes ら<sup>18)</sup>も石英・石灰石系のボールミルによる閉回路混合粉碎を行い、粉碎産物の粉碎速度は単独粉碎におけるそれより低下する結果を得ている。これに対して、神田<sup>19)</sup>は、石英と石灰石の混合割合が同一の場合のボールミル粉碎では、田中の第4のモデルと類似の結果になると報告している。しかしながら、石灰石とタルクとの混合粉碎では必ずしも同様の結果にはならないし、粉碎産物の狭い粒子径範囲においては供給試料の混合比に近い産物が得られるという報告もある<sup>20)</sup>。粉碎性の異なる試料の混合粉碎の場合には一方の試料が粉碎媒体や助剤としての役割を果たすことも考えられる。また、強力な粉碎の場ではメカノケミカル効果が発現し、マイルドな条件での粉碎とは異なる結晶が得られることがある。本稿に示した2

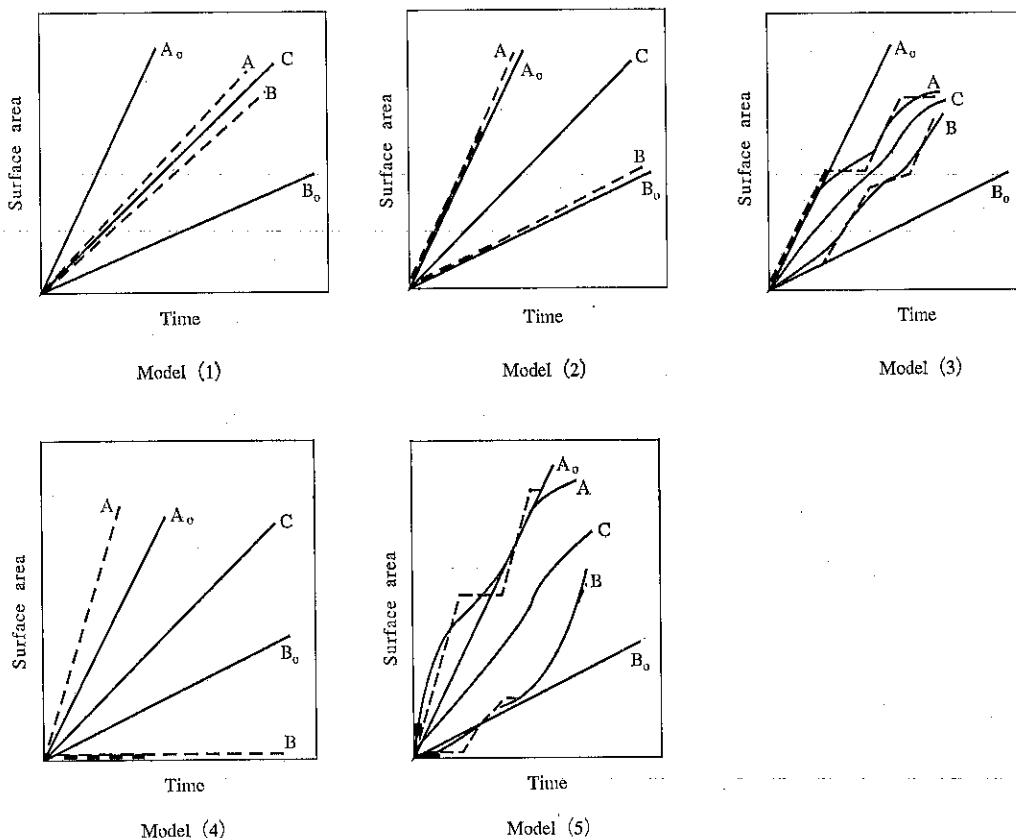


Fig. 12 Five types of ideal models for mixed (preferential) grinding.<sup>17)</sup>

$A_0, B_0$ : individual grinding curve

A, B: grinding curve of each component in preferential grinding

C: preferential grinding curve

成分系ならびに3成分系混合粉砕においても、各構成成分毎の粒度の追跡調査は行わなかったが、粉砕によってある程度微粒化が進行していると思われる一方で、マクロ的観察ではあるが、メカニカルアクティベーションの影響と思われる微粒子凝集現象が生じ、比表面積測定のために用いた吸着ガス( $N_2$ ガス)分子が入り込めないほどに緻密化した凝集物表面を形成したものと予想され、粉体全体としての比表面積を減少させる結果となっている。これまでの研究例でも、異種材料の混合粉砕による微粒化は単独試料の物性と粉砕性から統一的に説明することは困難であり、試料間の相互作用やメカノケミカル効果、混合試料としての物性、雰囲気等を考慮する必要があるものと考えられる。現段階では未知なる因子が多く、更なる今後の研究の進展が期待される。

多成分系粉体の均一混合・分散を目的とする場合には、混合粉砕は効果的手段となる。少なくとも乾式粉砕

の初期の比表面積増大過程では、新しく生じた破壊面の活性を緩和するための構成成分相互の付着・凝集などの相互作用が働き、その繰り返しの結果として粉砕初期から、たとえ長時間粉砕による造粒過程であっても構成成分の均一混合化が促進される。この現象はちょうど粒子分散強化型スーパーアロイ粉末製造法であるメカニカルアロイングの過程における均一化と類似する点が多い<sup>21)</sup>。すなわち、メカニカルアロイングのプロセスでは、Fig. 13<sup>22)</sup>に示すように、異種粉末混合物は粉砕機内における媒体の機械的衝撃・圧縮により塑性変形を受け加工硬化し、薄片化・たたみ込みを繰り返して微細混合状態となり、粉末粒子は等軸形状となってランダム化し、ついには光学顕微鏡では異種粒子間の境界が識別できない均一化した状態となり、その限界としての合金化に至る。このプロセスで起こる固体反応を理解する上でメカノケミカル効果の役割は少なくなく、その効果はあ

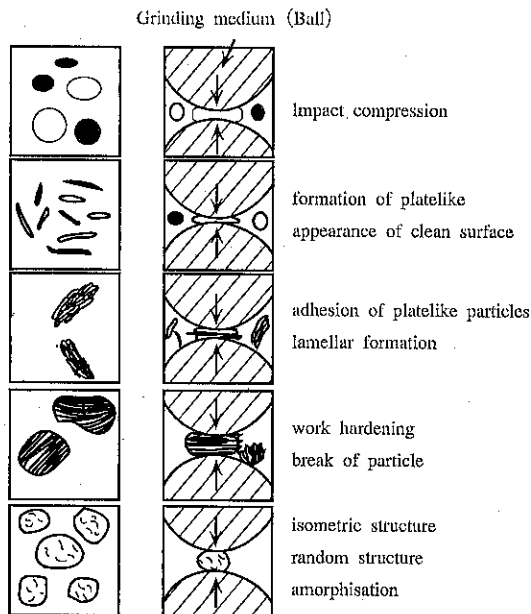


Fig. 13 Schematic diagram for uniformness process in mechanical alloying<sup>22)</sup>

あらゆる物質に対して、特に混合粉碎のように活性となっている状態の下では顕著に現れてくる。このことを積極的に利用したのが本稿の2-1と2-2に示した例であり、この場合にはその後の焼結プロセスへの影響となって現れている。ただし、粉碎過程でのコンタミネーションは避けることが出来ない問題であり、この点を充分認識した上で適用することが必要であろう。

混合粉碎によるメカノケミカル効果・反応の結果としての改質や新物質の合成という観点では材料に依存するところが多いが、これに関する研究は今後ますます盛んになりつつあり、他の手法、例えば機械的、熱的作用と連携した形をも含めて将来の素材開発法として期待される。過去におけるメカノケミカル効果のみによる新物質合成に関する報告も幾つかある<sup>23)</sup>、例えば、石英と炭酸ナトリウムの混合粉碎によるケイ酸ナトリウムの生成、金属水酸化物と $\alpha$ -FeOOHの混合粉碎によるスピネルの形成、 $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Ni}^{2+}$ を含む混合溶液から得られる沈殿物の粉碎によるニッケル・フェライトの形成等が挙げられる。混合粉碎法は素材プロセッシングを容易にすることは確実であることから、今後は、従来報告されてきた混合粉碎に関する研究成果を基盤とした基礎的研究の更なる進展を強力に推進するとともに、工業化プロセスへの利用を念頭においた応用研究にも力を入れる必要があると考える。

## 4. む す び

本稿では、混合粉碎の効果として筆者らの研究の一部を紹介し、素材プロセッシングへの適用性について私見を交えて概説した。混合粉碎過程では構成成分の形態変化、均一・分散化が進行し、かつ、メカノケミカル効果に基づく様々な現象が発現する。中でも、メカノケミカル効果の発現機構を定量的に評価し、それを制御する技術を確立することが重要であるが、メカノケミカル効果は物質、時間等に依存することから物質毎に発現現象が異なり、また、どの時点で検出するかによっても効果の程度が異なってくる。したがって、物質毎に測定することと、統一した検出法の確立が望まれる。これらの点でも必ずしも十分なデータが得られている状況にはないが、最近の分析・評価手段の発展によって部分的あるいは断片的ではあるが、今まではわからなかった新しい現象を的確に把握できるようになってきた。

メカノケミカルな現象は知らず知らずのうちに起こり、これを生産上の実際問題に応用している例も少なくないと思われるが、粉碎プロセスは現段階では極めてエネルギー効率が低いことで知られており、そこで費やされるエネルギーを効果的に活用できるならば、直接的、間接的にも省エネルギー、省資源、環境保全への貢献も充分期待される。その意味において混合粉碎法がエンジニアリングあるいはテクノロジーとして現実のプロセスに受け入れられるための研究事例の積み重ねが必要であろう。

## 参 考 文 献

- 1) 堂山昌男, 山本良一編: 材料テクノロジー17, “複合材料”, p. 1, (東京大学出版会, 1986)
- 2) 平野真一: 化学工学の進歩19, “粉粒体工学”, p. 10, (槇書店, 1985)
- 3) 仙名保: 粉体工学会誌, 22, [6], p. 396, (1985)
- 4) H. J. Ryu, E. Kasai, F. Saito: MMIJ, 108, [3], (1992)
- 5) 例えば, 大西宏司, 河波利夫, 中平敦, 新原皓一: 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, [6], p. 541, (1990)
- 6) T. J. Davies, H. G. Emblem, K. Jones, M. A. Mohd. ABD. Rahman, G. K. Sargeant, R. Wakefield: Br. Ceram. Trans. J., 89, p. 44, (1990)
- 7) 河合 進, 吉田 勝, 橋詰源蔵: 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, p. 669, (1990)

- 8) 日本セラミックス協会編；セラミックス工学ハンドブック，p. 2447 (技報堂，1989)
- 9) G. Yamaguchi, K. Sakamoto : Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, p. 1364, (1959)
- 10) R. C. Mackenzie : The Differential Thermal Investigation of Clay, Mineralogical Society, London, p. 102, (1957)
- 11) H. J. Ryu, E. Kasai, K. Sugiyama, F. Saito, Y. Waseda, H. Ohta : Particulate Science and Technology, in press.
- 12) H. J. Ryu, E. Kasai, K. Sugiyama, F. Saito : Proc. Intern. Symp. Advanced Nuclear Energy Research, in press.
- 13) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tong, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu : Phys. Rev. Lett., **58**, p. 908, (1987)
- 14) 例えば，権友信，一ノ瀬昇：日本セラミックス協会 学術論文誌，**96** [4], p. 373, (1988)
- 15) 内藤牧男，吉川雅浩，四谷任：粉体および粉末冶金，**37** [1], p. 131, (1990)
- 16) 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** [8], p. 501, (1991)
- 17) 田中達夫，川合清一：化学工学，**28**, p. 792, (1962)
- 18) J. A. Holmes, S. W. F. Patching : Trans. Inst. Chem. Eng., **35**, p. 111, (1957)
- 19) 神田良照：最新超微粉碎プロセス技術，(ソフト技研出版部，1985)
- 20) 寺下敬次郎，矢野武夫，森一徳，橋本正雄：粉碎，**24**, p. 4, (1979)
- 21) 渡邊龍三：日本金属学会会報，**27**, p. 799, (1988)
- 22) 渡邊龍三：第2回ホソカワ粉体シンポジウム講演要旨集，p. 19, (1991)
- 23) 久保輝一郎，宮崎高嶺：工業化学雑誌，**71** [9], p. 1301, (1968)

## 特許一言メモ No.133

### ——サービスマークの出願件数——

平成4年4月から実施されたサービスマークの登録制度で，同日出願とみなされる特例期間の平成4年9月末までの出願件数は約14万件であり，とくに9月は11万件と集中した。また，これらサービスマークの出願速報は平成5年3月に(社)日本食品特許センターより発行される予定。なお，サービスマークとして新しく加えられた分類別の出願件数は次のとおり，

|              |        |
|--------------|--------|
| 第35類 (広告，事業) | 8パーセント |
| 第36類 (保険，金融) | 16 "   |
| 第37類 (建設，修繕) | 15 "   |
| 第38類 (保険，金融) | 4 "    |
| 第39類 (輸送，保管) | 9 "    |
| 第40類 (素材の処理) | 3 "    |

第41類 (教育，娯楽) 15パーセント

第42類 (雑 ) 30 "

(特許情報NEWS No. 89ほかより)

ちなみに  は次に示す

分類に出願をした。また，今後の事業展開にあわせ，随時対応することになる。

第37類 (機器の設置工事，保守，修理)

第40類 (粉粒体の加工処理)

第42類 (粉粒体の試験，検査，研究)

(特許室)

## 乾燥操作の基礎理論 (II)\*

桐 栄 良三\*\*  
Ryozo Toei

### III. 親水性材料 (吸着質材料) の乾燥理論

#### 1. 解析の基礎

(1.) 親水性材料に保有される水の蒸気圧  $p_v$  は通常の水の蒸気圧  $p_w$  より低く、 $p_v < p_w$  である。乾燥は保有水の脱着で定率乾燥速度期間は存在せず、最初から減率乾燥速度期間となる。外部乾燥条件の温度  $T$  と  $p_v$  に対応する材料に特有な平衡含水率  $C_e$  を持ち、乾燥は  $C_e$  まで行われる。 $C_e = f(T, p_v)$

(2.) 親水性材料には微細な細孔を有する無機質材料と細胞から構成される植物質および動物質材料がある。前者には活性炭、活性アルミナ、パイコールガラス、粘土などがあり、触媒担持体、気体、液体中の微量成分の分離などに用いられる。後者は食品、食糧、飼料またはその素材或いは紙、パルプ、木材として用いられる。後者の構造は極めて複雑で乾燥機構の解析も不十分であるが、食品・農産・林産工学などにおいて個々の材料利用の面を中心とする研究が多く行われている。

本文においては専ら前者についての機構を扱う。

(3.) 無機質の吸着質材料は微小な細孔 (毛細管) を有し、それらが発達しているものでは内部表面積が大きく、活性炭 1g のそれは  $10^3 \text{ m}^2$  にも達して吸着への寄与が大きい。細孔は孔径分布を有し、材料の毛管半径  $dr$  に対応する空隙容積  $dV (\text{m}^3/\text{kg-固体})$ 、比表面積  $dS (\text{m}^2/\text{kg-固体})$  の分布とその累積値および全空隙率  $\epsilon_t (\text{m}^3/\text{m}^3\text{-材料容積})$  は材料の構造特性を示す重要な値である。

(4.) 活性炭や粘土などの表面には小数の酸素官能基

が存在するに過ぎず、非極性表面 (nonplar surface) または疎水性表面 (hydrophobic surface) と呼ばれる。従って水のような極性分子は殆ど吸着しない。これに対してシリカゲルや活性アルミナなどは表面の酸素基の双極子モーメントが大きく、極性表面 (polar surface) または親水性表面 (hydrophilic surface) と呼ばれ、水などの分子をよく吸着する。

(5.) 吸着は吸着材料と被吸着物質のエネルギー的相互作用によって生ずる。相互作用の強さによって可逆吸着 (reversible adsorption) と非可逆吸着 (irreversible adsorption) あるいは物理吸着 (physical adsorption) と化学吸着 (chemical adsorption) に分類されることがある。前者は吸着ガスの物理的引力、後者は化学的引力が原因とされるが明確な区別は与えられていない。水分の吸脱着は物理的吸着として取扱われるのが一般である。

(6.) 吸着材料に存在する細孔については、Kelvin の式 (式(7)) による蒸気圧が飽和蒸気圧の 98% 以下となる毛細管半径  $50 \text{ nm} (=500 \text{ \AA})$  以下を対象とし、乾燥の場合には最小半径は  $2 \text{ nm}$  程度までで、いわゆるメソ孔と呼ばれる範囲にある。

(7.) 我々のモデルの考え方

(7.1.) 微細毛管構造と吸着水の保有状態  
無機質の親水性材料の乾燥において

(a.) 微小細孔は材料特有の分布状態を示し、相互に連絡している構造とする。また細孔の体積と比表面積の計算では円筒形モデルを採用する。

(b.) 我々の用いた活性アルミナでは  $293.1 \sim 323.1 \text{ K}$  の間における吸脱着実験で、平衡吸着曲線 ( $C_e$  対  $(p_v/p_w)$ ) が温度に関係なくすべて同一曲線で示されることに基き、吸着点における吸着エネルギーは均一であることができる。

(c.) 親水性表面を持つ微小細孔内においては、多分子層が形成される「BET型吸着」が起けると、 $p_v$  の増

\* 同名の総説 (I) (粉砕 No. 36, pp. 95~119 (1992)) に続く総説 (II) である。

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

加につれて吸着量が増加して吸着層の平均厚さ  $h_0$  が増加する。

(d.) 任意の細孔半径  $r$  の細孔壁に吸着分子が平均厚さ  $h_0$  で吸着される場合、細孔内の空隙半径  $r_0$  は  $r_0 = r - h_0$  となる。

一般に毛細管半径  $r$  に保有される水の示す蒸気圧  $p_v$  はその温度  $T(K)$  における飽和蒸気圧  $p_w$  より低く、その関係は Kelvin の式で示される。

$$(p_v/p_w) = \exp(-2\sigma M_w / RT \rho_w r) \quad (77)$$

$R$ : ガス定数  $8.314 \text{ J/molK}$ ,  $\sigma$ : 表面張力 (dyne/cm),  $M_w$ : 水の分子量  $18 \text{ g/mol}$ ,  $\rho_w$ : 水の密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $r$ : 毛管半径 (cm)

式(77)は  $r=r_0$  でも成立し、その時に計算される蒸気圧  $p_v$  と等しい蒸気圧を空隙内に有する場合には  $r_0$  の空間には水の凝縮が起こり、半径  $r$  の毛管は水で満たされる。従ってこの  $p_v$  の条件で半径  $r$  以下の毛管は水で充填し、 $r$  より太い毛管群は毛管壁に厚さ  $h_0$  の吸着分子層と空隙を有するものとなる。この「多分子層—毛管凝縮説」によることとする。

(e.) 疎水性表面を持つ材料(粘土など)については「BET型吸着」量は微量になるが、式(77)をみたす  $p_v$  以上になると「毛管凝縮」が起こるものとする。

### (7.2.) 乾燥過程の解析と乾燥方程式による表現

材料中に保有される水分の乾燥に際しての移動は

(a.) 毛管内空隙において含水率に対応して示す蒸気圧を持つ水蒸気は蒸気圧勾配を推進力として移動(拡散、流動)する。

(b.) 空気との共存下での水蒸気の移動の場合は同時に全圧勾配を生じ、これによる流れを生じる。

(c.) 毛管内壁に吸着された水分子は吸着量勾配を推進力として表面拡散により移動する。

(d.) 毛管凝縮水は毛管吸引力勾配を推進力として、水として移動する。

(e.) {(a.)と(b.)}, (c.)と(d.)の現象はそれぞれ独立事象として同時に起こる。

(f.) 乾燥は材料中の水分減少の状態を示すのを目的とするので、非親水性材料について II.1. (7.) で述べたと同じく、移動流束  $J(\text{kg/m}^2\text{s})$  を含水率勾配  $dC/dx$  ( $\text{kg-水/kg-固体m}$ ) と移動係数  $D(\text{m}^2/\text{s})$  の積で表す乾燥方程式 (I)~(VII) を用いる。

$$\{(a.) \text{と} (b.)\} \text{ では } J_v = -\rho_b D_v dC/dx \quad (I)$$

$$(c.) \text{ では } J_s = -\rho_b D_s dC/dx \quad (II)$$

$$(d.) \text{ では } J_l = -\rho_b D_l dx/dx \quad (III)$$

で表現し、全体としての移動流束  $J_t$  は

$$J_t = -\rho_b D_t dC/dx \quad (IV)$$

$$J_t = J_v + J_s + J_l \quad (V)$$

$$\text{であり, } D_t = D_v + D_s + D_l = D_v + D_w \quad (VI)$$

で表す。  $\rho_b$  は固体材料の見掛け密度 ( $\text{kg/m}^3$ ) である。

$D$  の移動係数はそれぞれの場合、物理的意義を持つ値として求め、極力推算により、実験によらざるをえない場合(例えば屈曲係数など)には小規模の物理化学実験により、乾燥実験にはよらない。

材料内の各場所における含水率の時間的变化については同様に

$$\partial C / \partial t = \partial / \partial x (D_t \partial C / \partial x) \quad (VII)$$

で表現し、これを適切な初期および境界条件のもとに、数値計算法を用いて解き、実験結果で検証する。

(g.) 材料中の温度分布に関しては乾燥に長時間を要し、材料層厚さ方向に殆ど温度勾配はない。乾燥開始後 0.5 時間程度以降は環境温度との差は  $1^\circ\text{C}$  程度までで一定と近似される。

## 2. 多孔質吸着性材料

### 2.1 吸着特性

#### 1. 吸(脱)着等温線

対象とする材料は多分子層吸着を示す BET 型吸(脱)着等温線を示すものとする。Fig. 38 に示すように親水性表面を持つ材料と疎水性表面を持つ材料で曲線の形は大きく異なる。相対蒸気圧  $\psi$  対吸着量  $q$  (温度  $T$ ) で示され、 $p_v$  は蒸気圧、 $p_s$  は  $T$  における飽和蒸気圧で、 $q$  は一般には ( $\text{kg-吸着質/kg-固体}$ ) である。

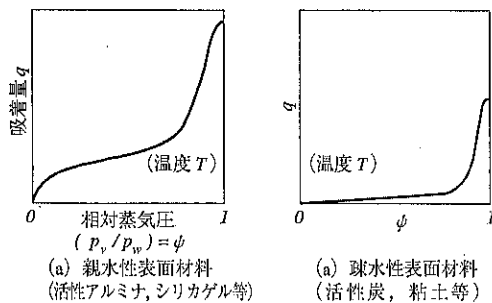


Fig. 38 BET型吸(脱)着等温線

#### 2. BET理論<sup>40)</sup>と実験値との比較

提出者の名に因んで呼ばれているこの理論は Langmuir の単分子層における吸着平衡を多分子層に拡張して吸着等温式を導いたものである。Fig. 39 のモデル図に示すように多分子層の各層において外部への露出分子に対して Langmuir の吸脱着速度の動的平衡が成立するとして、 $a$  を Langmuir 定数(吸脱着速度係数比)、 $p_0$  を吸着ガスの蒸気圧とすると、第  $i$  層について

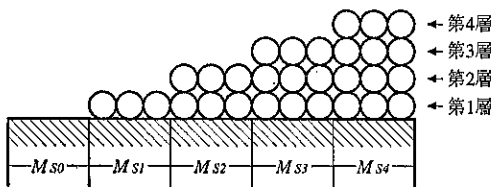


Fig. 39 BET理論のモデル図

$$a_i p_v = M_{si} / M_{s(i-1)} \quad (B-1)$$

で、 $M_{si}$  は第  $i$  層の吸着分子数、 $M_{s(i-1)}$  は第  $i-1$  層の吸着分子数で第  $i$  層における空のサイト（吸着分子のない場所）である。層表面での総吸着サイト数を  $M_s$  とすると、

$$M_s = \sum_{i=0}^{\infty} M_{si} \quad (B-2)$$

全吸着分子数  $M_A$  は

$$M_A = \sum_{i=1}^{\infty} i M_{si} \quad (B-3)$$

固体表面に直接吸着している第1層の分子は吸着熱を持って吸着し、第2層以上での吸着分子は蒸発潜熱に等しい吸着熱を持つので、第1層の  $a_1$  は別として

$$a_2 = a_3 = a_4 = \dots = a_n \quad (B-4)$$

$$M_{si} = M_{s(i-1)} a_n p_v = (a_1 / a_n) M_{s0} (a_n p_v) \quad (B-5)$$

$$c = a_1 / a_n, \quad \phi = a_n p_v \quad \text{とおくと、}$$

$$\begin{aligned} M_s &= M_{s0} + \sum_{i=1}^{\infty} M_{si} = M_{s0} + c M_{s0} \sum_{i=1}^{\infty} \phi^i \\ &= M_{s0} \{1 + c\phi / (1 - \phi)\} \end{aligned} \quad (B-6)$$

$$\begin{aligned} M_A &= \sum_{i=1}^{\infty} i M_{si} = c M_{s0} \sum_{i=1}^{\infty} i (a_n p_v)^i \\ &= c M_{s0} (d \sum_{i=1}^{\infty} \phi^i / d\phi) = M_{s0} c \phi / (1 - \phi)^2 \end{aligned} \quad (B-7)$$

式 (B-6) と (B-7) より  $M_{s0}$  を消去すると、

$$M_A = M_s c \phi / \{(1 - \phi)(1 - \phi + c\phi)\} \quad (B-8)$$

$p_v$  が飽和蒸気圧  $p_s$  になると凝縮が起こり、吸着分子数  $M_A$  は無限大となるので、 $\phi$  は相対蒸気圧 ( $= p_v / p_s$ ) となり、

$$a_n = 1 / p_s \quad (B-9)$$

吸着量を  $q_{BET}$ 、単分子層総吸着量を  $q_m$  とすると、式 (B-8) は

$$q_{BET} = q_m c \phi / \{(1 - \phi)(1 - \phi + c\phi)\} \quad (B-10)$$

となり、これが BET 式と呼ばれる。

$q$  対  $\phi$  の実験曲線から、 $\phi / \{q(1 - \phi)\}$  対  $\phi$  を求めて打点すると、截片が  $1/(q_m c)$ 、直線の勾配が  $(c-1)/q_m c$  となり、 $q_m$  と  $c$  が求められる。

$M_{s0}$  を外部への露出分子数とすると、

$$M_{s0} = M_s - M_{s0} = M_{s0} c \phi / (1 - \phi) \quad (B-11)$$

表面の全吸着サイトに対して露出分子に被覆されている表面割合すなわち有効被覆率  $\theta_e$  を Fig. 40 に示すように定義すると、

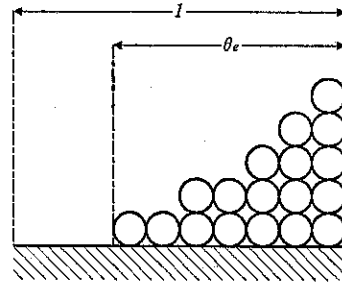


Fig. 40 有効被覆率  $\theta_e$  の説明図

$$\theta_e = M_{s0} / M_s = q_e / q_m = c \phi / (1 - \phi + c\phi) \quad (B-12)$$

として、 $\theta_e$  と外部露出分子吸着量  $q_e$  が定義される。また

$$\theta_e / q_e = 1 / q_m \quad (B-13)$$

である。また全吸着量  $q_{BET}$  と  $q_e$  の比は式 (B-10) と (B-12) から

$$q_e / q_{BET} = 1 - \phi \quad (B-14)$$

なお  $\theta$  を全吸着量と単分子層総吸着量の比  $q_{BET} / q_m$  で定義すると、

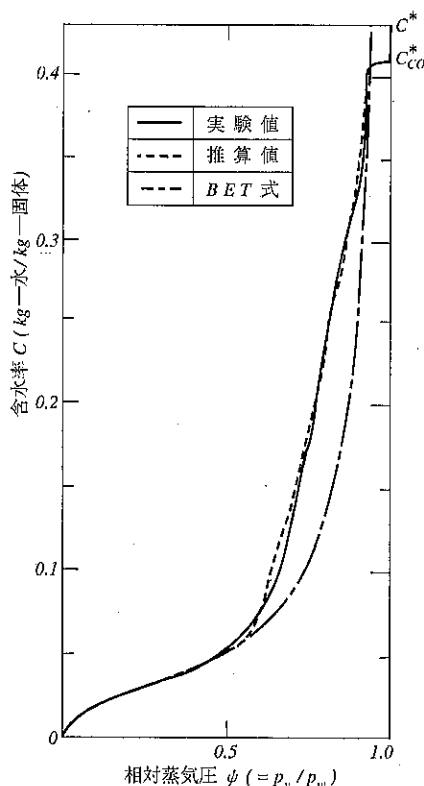
$$\theta_e / \theta = 1 - \phi \quad (B-15)$$

で表される。

活性アルミナ試料 A (見掛密度  $\rho_b: 1.38 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、全空隙率  $\epsilon_t: 0.59$ ) について、303.1K で滴水からの脱着実験による脱着等温曲線を求めて Fig. 41 に示し、 $\phi < 0.4$  の値をもとにして、単分子層総吸着量  $C_m$  と材料特性値  $c$  を定めて BET 式により推算した値を同じく図上に示した。BET 式の値に  $\phi = 0 \sim 0.5$  で極めてよい一致を示すが  $\phi$  が大きくなると大きく外れ、 $\phi$  が 1 に近くなると  $C$  の値は無限大に近くなる欠点がある。従って  $\phi$  が大きくなると毛管内の水の凝縮を考えるのが妥当であろう。なおこの試料での滴水値  $C^*$  は 0.43 であるが、微細毛管の滴水値  $C^*_{co}$  とし、その値は 0.407 で、図中の推算値とともに後に述べる。

### 3. BET 型吸着と毛管凝縮水の共存

吸着性材料内には半径  $r_{min}$  から  $r_{max}$  までの微少毛管が存在する、脱着の際、周囲の蒸気圧が  $p_s$  あるいは  $\phi$  の場合、毛管群の保水の状態は Fig. 42 のように考



( $p_v$ : 蒸気圧,  $p_w$ : 303.1 K の飽和水蒸気圧)

Fig. 41 脱着等温曲線<sup>56)</sup>活性アルミナ試料 A (303.1 K) (実験値と推算値)

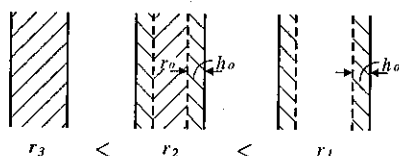


Fig. 42 蒸気圧  $p_v$  での毛管群の保水状態モデル

える。 $p_v$  に対応して  $r_2$  より大きい毛管の内壁には厚さ  $h_0$  吸着層が存在する。この場合は BET の関係が成立して、 $r_2$  より大きい毛管の比表面積を  $S_a$  とすると、壁面に吸着している量  $q_a$  は全比表面積を  $S_t$  として

$$q_a = q_{BET} S_a / S_t \quad (B-16)$$

$q_{BET}$  は式 (B-10) から求められる。

吸着層の厚さ  $h_0$  は

$$h_0 = q_{BET} / \rho_w S_t \quad (B-17)$$

で計算される。

$r = r_2$  の場合、 $r_0 = r_2 - h_0$  として、この値が式 (7) の Kelvin の式の  $r = r_0$  となる時は  $r_0$  の空間に水の凝縮

が起こり、半径  $r_2$  の細孔は満水であり脱水は生じない。 $r_2$  より小さな毛管  $r_0$  においては当然脱水は起きない。 $r_2$  以下の毛管中に保有される凝縮水量とその比表面積は

$$q_t = \rho_w (V_t - V_a), \quad S_t = S_t - S_a \quad (B-18)$$

として求められる。 $V_t$  は全空隙容積、 $V_a$  は  $r_2$  以下の細孔の容積である。全吸着量  $q$  は

$$q = q_a + q_t \quad (B-19)$$

また半径  $r$  の毛細管の  $p_v$  の減少による保水状態の変化は Fig. 43 のように考える。

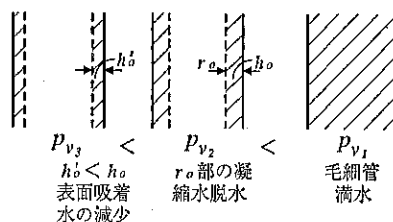


Fig. 43 半径  $r$  の毛細管の保水状態モデル

#### 4. 毛管径分布と空隙容積 $V$ と比表面積 $S$ の測定

3. で述べたように任意の蒸気圧での表面吸着量と凝縮量を求めるには毛細管分布とそれに伴う空隙容積と比表面積とそれらの累積値が必要である。

(a.) 気体吸着法: 液体窒素の温度 (77.4 K) における窒素ガスの飽和状態から微小圧  $dp_v$  だけ減少させることを繰り返すと吸着量が  $\Delta q$  づつ減少して脱着等温線をえる。この減少量は前項で述べたように空隙を有する全細孔における吸着層厚さ  $h_0$  の減少による減少量  $\Delta q_a$  と、 $dp_v$  に Kelvin 式<sup>7)</sup>により対応する毛管半径  $dr$  に含まれる凝縮水量の減少量  $\Delta q_t$  すなわち  $\rho_w \Delta V$  の和に等しい。この考え方を基本として  $dr$  に対する  $\Delta V$  を計算して毛細管分布曲線をえる。 $\Delta V$  に対する比表面積  $\Delta S$  について円筒形モデルを用いて  $\Delta V / \Delta S = r_{av} / 2$  から求める。これを最大径から累積して任意の半径までの累積曲線さらに全体の値の  $V_t$  と  $S_t$  をえる。計算法については Dollimore-Heal の方法<sup>41)</sup> が多く用いられ、近藤らも著書<sup>42)</sup> で例をあげて説明している。この方法で相対圧が 1 に近い場合、脱(吸)着量が大きく吸着熱のため正確な実験には困難を伴うことがある。

この測定と計算機を組み合わせ、 $r$  対  $V$  おび  $S$  の曲線をえる装置が市販されている。

(b.) 水銀浸透法: 式(1)  $p_c = 2\sigma \cos \theta / r$  で示される毛管吸引力を水銀に加えて毛細管内に水銀を圧入する方法である。水銀の表面張力は常温の大気中で 482 dyne/cm

で材料を濡らすことなく、毛細管との接触角  $\theta$  は  $138 \sim 140^\circ$  にある。加える圧力と水銀の材料内への浸透量から  $r$  と  $V$  さらに  $r$  と  $S$  の関係が求まる。圧入圧力の上限は 4000 気圧で  $r=2\text{nm}$  程度まで測定できるが、高圧で材料構造をこわすことがある。ポロシメーターと計算機を組合せて  $r$  対  $V$ 、 $r$  対  $S$  の曲線をえる装置が市販されている。この方法は吸着の現象を扱うのではなく機械的に細孔径を求めるものであるが他面気体吸着法では測れない大きな孔径までが可能である。

(a.) と (b.) の方法は元来別々の現象から求めるものであるが、えられる値はかなり良い一致を示す実験結果もあるが差は  $10 \sim 20\%$  程度に及ぶことも多い。

また  $V_t$  とか  $S_t$  も積算値から求める他に、粉体では  $V_t$  についてはピクノメーター法とか、水銀—ヘリウム法などがある。 $S_t$  についても BET 式から求まる単一層総吸着量から求める方法<sup>43)</sup>もある。このようにして求めた値と (a.)、(b.) の累積値の間には当然差を生じるが違いが  $10 \sim 20\%$  になることもある。

## 5. 実験例とモデルの検証

活性アルミナ試料 A (特性値は 2.1, 2. に既述) について 4. に従って細孔分布と累積空隙容積と比表面積を試算して Fig. 44 に示した。実験は微細細孔については窒素ガス吸着法により比較的大きな孔については水銀浸透法によるが両者の重なる孔径範囲については十分な精度で一致した。この材料は  $50\text{nm}$  以上  $100\mu\text{m}$  までのマクロ孔をも有しており、空隙容積の約  $3\%$  でこの孔に保有される水の蒸気圧は自由水のそれに等しい。ただし比表面積には殆ど影響はない。

この計算過程から、また機器計測による場合は Fig. 44 を用いて、表面吸着量  $q_a$  と毛管凝縮量  $q_l$  をして両者の和の総吸着量  $q$  を求めることができる。Fig. 44 の横軸  $r$  の値を Kelvin の式<sup>7)</sup>を用いて相対蒸気圧  $\phi (=$

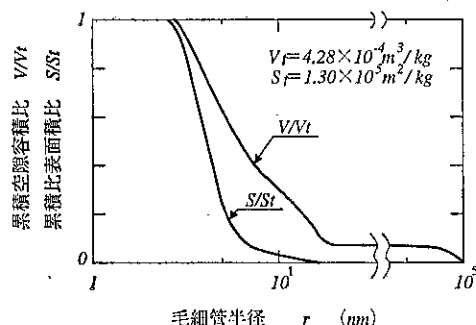


Fig. 44 累積空隙容積比と比表面積比<sup>65)</sup>  
(活性アルミナ試料 A)

$p_0/p_w$ ) に転換し、各  $p_0$  についての  $V$ 、 $S$  から式 (B-16) ~ (B-18) により  $q_a$  と  $q_l$  を、式 (B-19) から  $q$  を求める。求めた  $q$  の値を含水率  $C$  の記号に変え Fig. 41 上に推算値として示した、実験値とは極めてよく一致する。Fig. 45 に同曲線と計算から求めた  $C_a$  と  $C_l$  を

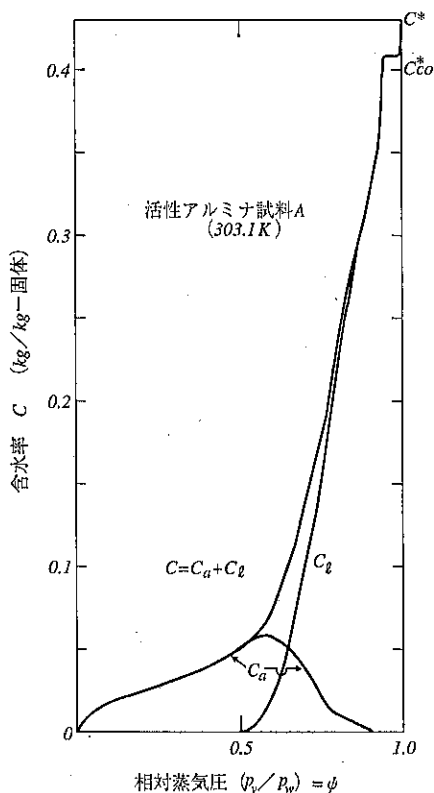


Fig. 45 細孔面吸着量  $C_a$  と凝縮量  $C_l$   
( $C^*=0.43$ ,  $C_{co}^*=0.407$ )

同様に示した。 $\phi=0.5$  で凝縮のはじまりその増加に従って  $C_l$  が圧倒的に大きくなり  $C_a$  は急減する。また脱着等温線が  $\phi > 0.95$  で特異な形を示すのは、大きな毛管から  $\phi=1.0$  とその近傍で先づ脱水が起こり、その後  $\phi$  が  $0.95$  程度になって微細孔からの脱着が顕著に起こるためである。従ってこの材料の水で飽和された含水率  $C^*$  は  $0.43$  に対し、吸着水の最大値  $C_{co}^*$  は  $0.407$  とされる。

1.(7.) 我々のモデルの考え方 (7.2) 乾燥過程の解析と乾燥方程式による表現に示した手法により吸着性材料の乾燥機構を、水蒸気、水分子、水の 3 種の同時移動現象として以下に解析手法とその検証について述べる。

## 2.2 細孔内空隙における水蒸気の拡散と流れによる移動

式(A-17), (A-16) および (A-15) により蒸気の移動流束が求められるが, 凝縮水の存在する場合の空間の割合は  $(1-C/C^*)$  となるから式 (A-17) を変形して

$$J_v = -\rho_b (M_v/\rho_b) Q (1-C/C^*) \frac{dp_t}{dp_v} \frac{dp_v}{dC} \frac{dC}{dx} \\ = -\rho_b D_v \frac{dC}{dx} \quad (78)$$

$Q$  は式 (A-8) で与えられるから

$$Q = \frac{D_{kve}}{RT} \left\{ 1 + \left( \frac{p_v}{D_{kve}} + \frac{p_t - p_v}{D_{kae}} \right) \frac{B_o}{\mu_{mix}} \right\} \quad (79)$$

$$D_v = \frac{M_v}{\rho_b} Q (1-C/C^*) \frac{dp_t}{dp_v} \frac{dp_v}{dC} \quad (80)$$

$dp_t/dp_v$  は式 (A-15) から,  $dp_v/dC$  は脱着等温曲線から求められる.  $\rho_b$  は材料の見掛け密度 ( $\text{kg/m}^3$ ) で他の記号はすべて II. 4, 4.3, 1. に記したと同じである.

真空下の乾燥を考えると水蒸気のみ移動であるから移動流束は式 (A-8) において  $p_t = p_v$  とすると

$$j_v = -\frac{1}{RT} \left( D_{kva} + \frac{B_o}{\mu_v} p_v \right) \frac{dp_v}{dx} = -P_g \frac{dp_t}{dx} \quad (81)$$

ただし  $P_g$  は Knudsen 拡散と粘性流れの透過係数の和である. 流束  $J_v$  を ( $\text{kg/m}^2\text{s}$ ) で表わし, 空隙部については前と同様にとると

$$J_v = -\rho_b \frac{M_v}{RT \rho_b} \left( D_{kva} + \frac{B_o}{\mu_v} p_v \right) \left( 1 - \frac{C}{C^*} \right) \frac{dp_v}{dC} \frac{dC}{dx} \\ = -\rho_b D_v \frac{dC}{dx} \quad (82)$$

$$D_v = -\frac{M_v}{RT \rho_b} \left( D_{kva} + \frac{B_o}{\mu_v} p_v \right) \left( 1 - \frac{C}{C^*} \right) \frac{dp_v}{dC} \quad (83)$$

で与えられる.

脱着により毛管内の凝縮水が除かれた後も毛管内壁には吸着分子が存在しているので水蒸気の拡散できる面積はその分だけ狭くなると考えられる. 岡崎・田門ら<sup>43)</sup>はこの計算を行った. 壁への吸着量の多い部分では拡散量の20%にも達するが, 吸着量が減ると10%以下になる. 吸着量の多い場合は空隙は少なく凝縮水の移動が圧倒的で全体の移動量に大きな影響はない. この効果 (blockage effect) についての詳細は原報による.

## 2.3 細孔内壁面吸着分子の表面拡散による移動

### 1. 表面拡散機構

(1.) Random Hopping Model 表面拡散機構の研究はまだ不十分であるがこれまでの理論モデルには

- (a) Hydrodynamic Model<sup>44)</sup>
- (b) Mechanistic Hopping Model<sup>45)</sup>

### (c) Random Hopping Model<sup>46)</sup>

がある. ここでは(c)について我々の研究<sup>47)48)</sup>を中心にして述べる. このモデルは固体表面上に吸着点が局在化して存在し, 吸着分子が吸着点から隣接の吸着点に順次 random hopping して移動するもので, Higashi ら<sup>45)</sup>は表面拡散の推進力に吸着分子の表面被覆率勾配をとる. 我々は<sup>47)</sup>さらに吸着分子の吸着点における滞留時間分布を考慮するモデルによった. 岡崎<sup>48)</sup>は吸着分子の hopping 状態を Fig. 46 のように示した. 吸着分子の吸着熱を  $E_a$  ( $\text{kJ/mol}$ ), 吸着点間のエネルギーバリアーを  $E_s$ , 吸着分子の持つ平均のエネルギーを  $RT$  ( $R$ : ガス定数,  $T$ : 温度) とすると, これらの大小により三つの場合が存在する.

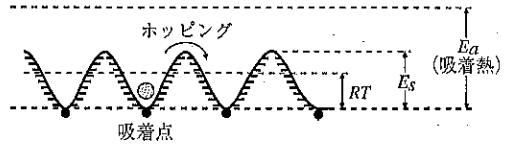


Fig. 46 吸着分子のホッピングの模式図<sup>46)</sup>

- (1)  $E_a < E_s$ : 表面拡散は起こらない.
- (2)  $E_s < RT$ : “2次元気体”として挙動する.
- (3)  $E_a > E_s > RT$ : 吸着点間を移動して表面拡散が起こる.

この場合吸着分子のエネルギー  $E$  は  $E_s < E < E_a$  の場合に限り隣接点に hop することができ,  $E > E_a$  場合には脱着が起きる. また多分子層では最上層で気体に接する分子 (外部露出分子) のみが hopping 可能である. BET理論の項で述べたように第1層の分子だけが吸着熱  $E_{a0}$  で吸着するが第2層以上の分子は自由液体の蒸発潜熱に等しい吸着熱  $E_{al}$  を持つとする.

### (2.) 露出分子の平均滞留時間

#### (a.) 第1層露出分子の平均滞留時間 $\tau_0$

分子が周期  $\tau_{s0}$  で熱振動するときそのエネルギー分布  $f_{s0}(E)$  は

$$f_{s0}(E) = (1/RT) e^{-E/RT} \quad (C-1)$$

隣接点に移るまでに滞留する平均時間  $\tau_0$  は

$$\tau_0 = \tau_{s0} \int_0^{E_{a0}} f_{s0}(E) dE / \int_{E_{s0}}^{E_{a0}} f_{s0}(E) dE \\ = \tau_{s0} (1 - e^{-E_{a0}/RT}) / (e^{-E_{s0}/RT} - e^{-E_{a0}/RT}) \quad (C-2)$$

添字  $0$  は第1層の分子のそれを示す.  $E_{s0}$  は第1層のバリアーエネルギーである.

#### (b.) 第2層以上の露出分子の平均滞留時間 $\tau_l$

$\tau_{s0} \rightarrow \tau_{sl}$ ,  $f_{s0} \rightarrow f_{sl} = f_{s0}$ ,  $E_{a0} \rightarrow E_{al}$  (蒸発潜熱),  $E_{s0} \rightarrow E_{sl}$  の対応を考えると,

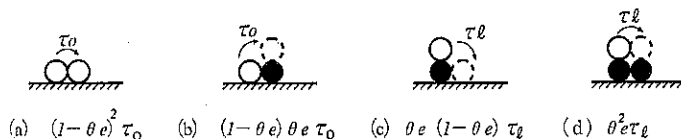


Fig. 47 吸着分子のホッピング型式<sup>43)</sup>

$$\tau_l = \tau_{sl} (1 - e^{-E_{sl}/RT}) / (e^{-E_{sl}/RT} - e^{-E_{al}/RT}) \quad (C-3)$$

添字  $l$  は第2層以上の分子を示す。

(c.) 全露出分子の平均滞留時間  $\tau$

露出分子の hopping を分類すると Fig. 47 の4形式に帰着する。気相から分子が表面に飛来し吸着した時からその分子が脱着することなく隣の吸着点に移るまでの平均滞留時間を求めるので、生起確率を重みにとって全露出分子の平均滞留時間  $\tau$  を求めると、

$$\tau = (1 - \theta_e)^2 \tau_0 + (1 - \theta_e) \theta_e \tau_0 + \theta_e (1 - \theta_e) \tau_l + \theta_e^2 \tau_l \\ = \tau_0 \{1 - \theta_e (1 - \tau_l / \tau_0)\} \quad (C-4)$$

$\theta_e$  は Fig. 40 と式 (B-12), (B-13) に示した吸着面の有効被覆率である。

(3.) 表面拡散流束

表面拡散による移動流束  $j_s$  (mol/m<sup>2</sup>s) は  $\theta_e$  の勾配を推進力とする場合に表面拡散係数  $D_s''$  (m<sup>2</sup>/s) とすると、 $\theta_e$  の定義から

$$j_s = -\rho_b q_m D_s'' d\theta_e / dx \quad (C-5)$$

で与えられる。 $\rho_b$ : 固体見掛け密度 (kg/m<sup>3</sup>),  $q_m$ : 単分子層総吸着量 (mol/kg-固体) である。 $D_s''$  は吸着分子の random walk 過程を仮定して、Einstein 関係式

$$D_s'' = C' \delta^2 / \tau \quad (C-6)$$

となる。 $C'$  は吸着点の幾何的配置と細孔の屈曲度とで定まる数、 $\delta$  は吸着点間距離、 $\tau$  は分子の平均滞留時間である。BETの理論が適用されると、 $\theta_e$  の間には式 (B-12) と (B-13) が成立し、吸着量  $q_{BET}(=q)$  の間には式 (B-14) の関係がある。推進力勾配を  $dq_e / dx$  とすると、

$$j_s = -\rho_b D_s'' dq_e / dx \quad (C-7)$$

$$= -\rho_b D_s' dq / dx \quad (C-8)$$

$$D_s' = D_s'' (dq_e / dq) = (C' \delta^2 / \tau) (dq_e / dq) \quad (C-9)$$

$\tau$  に式 (C-4) を、さらに  $\tau_0$  に式 (C-2) をいれると、

$$D_s' = (C' \delta^2 / \tau_{so}) (dq_e / dq) \\ \frac{\{exp(-E_{so}/RT) - exp(-E_{ao}/RT)\}}{\{1 - exp(-E_{ao}/RT)\} \{1 - \theta_e (1 - \tau_l / \tau_0)\}} \quad (C-10)$$

$C' \delta^2 / \tau_{so} = D_{so}$  とし、簡単化のため

$$E_{so} = a E_{ao}, \quad a = \text{定数} \quad (C-11)$$

$$\tau_{so} = \tau_l \quad (C-12)$$

の仮定を導入する。 $a$  は 1.0 以下の値をとり、式 (C-12) の両者の差は大きいものではないことによる。これから、

$$D_s' = D_{so} (dq_e / dq) \\ \frac{\{exp(-a E_{ao}/RT) - exp(-E_{ao}/RT)\}}{\{1 - exp(-E_{ao}/RT)\} \{1 - \theta_e (1 - \tau_l / \tau_0)\}} \quad (C-13)$$

BETの理論が適用されると、式 (B-14) から

$$dq_e / dq = (1 - \phi) - q d\phi / dq \quad (C-14)$$

となり、右辺第2項は脱着等温線より求められる。 $\theta_e$  は式 (B-12) から計算される。また  $\tau_l / \tau_0$  は式 (C-2) と (C-3) から

$$\tau_l / \tau_0 = \frac{\{exp(-a E_{ao}/RT) - exp(-E_{ao}/RT)\}}{\{exp(-E_{sl}/RT) - exp(-E_{al}/RT)\}} \\ \frac{\{1 - exp(-E_{al}/RT)\}}{\{1 - exp(-E_{ao}/RT)\}} \quad (C-15)$$

$E_{sl}$  は吸着成分の液粘度  $\mu_l$  の温度依存性を知れば近似的に Frenkel の式で推定される。

$$\mu_l = KT exp(E_{sl}/RT) \quad (C-16)$$

吸着熱  $E_{ao}$  がすべての吸着点で均一であるとするから

$$E_{ao} = E_{sl} - RT \quad (C-17)$$

から求まり、 $E_{sl}$  は等量吸着熱で Clausius-Klapeyron 式により2つの温度による値から求められる。なお吸着点によって  $E_{ao}$  が不均一の場合の  $D_s'$  については岡崎ら<sup>47)</sup>の報告による。また  $E_{al}$  は前に述べたように液体の蒸発潜熱とする。結局  $D_s'$  を求めるための未知数は  $D_{so}$  と  $a$  とである。式 (C-13) は  $D_s'$  の温度と蒸気圧 (吸着量) への依存性を示している。 $D_{so}$  と  $a$  の値は現在のところ実験による他はなく、一般に推算することは不可能である。田門ら<sup>49)</sup>は従来行われた多くの実験結果を整理して

$$\left. \begin{aligned} D_{so} &= 3.65 \times 10^{-6} S_T^{0.65} \\ a &= 0.49 \end{aligned} \right\} \quad (C-18)$$

をえた。 $S_T$ : 細孔の全比表面積 (m<sup>2</sup>/kg-固体),  $D_{so}$ : (m<sup>2</sup>/s) で示される。この値は分散値の中央値で  $\pm 50\%$  以内に多くの測定値の主要部分が含まれている。概略値

を予測するには有用である。

## 2. 乾燥における表面拡散流束

表面拡散の起こるのは空孔内面の吸着水量  $C_a$  (kg-水/kg-固体) であるから式 (B-16) を含水率  $C$  の表示に書き直すと、

$$C_a = C_{BET}(S_a/S_t) \quad (84)$$

となる。表面拡散流束  $J_s$  (kg/m<sup>2</sup>s) は

$$J_s = -\rho_b D_s' dC_a/dx \\ = -\rho_b D_s' (S_a/S_t) dC_{BET}/dx \quad (85)$$

$S_a$  は蒸気圧  $p_v$  において空孔を有する毛細管の累積比表面積、 $S_t$  は全毛細管の比表面積である。 $D_s'$  は式 (C-13) により、また各値の計算は式 (C-14)~(C-17) による。なお式 (C-14) の右辺第2項中の  $q$  は  $C_a$  に置きかえて計算する。一般的表現をとると、

$$J_s = -\rho_b D_s' \frac{dC_a}{dC} \frac{dC}{dx} = -\rho_b D_s' (S_a/S_t) \frac{dC_{BET}}{dC} \frac{dC}{dx} \\ = -\rho_b D_s' \frac{dC}{dx} \quad (86)$$

となる。 $C_a$  あるいは  $C_{BET}$  が  $C$  と一致する低い相対蒸気圧 ( $\phi < 0.5$  程度) では、 $dC_a/dC$  と  $dC_{BET}/dC$  は当然1となり、それ以上の  $\phi$  でもそれぞれ計算される。

## 2.4 毛細管内の凝縮水の移動

毛細管内の凝縮水の移動については、乾燥のように材料内に表面にむけて蒸気圧勾配の存在するとき、圧の高い場所の方が Kelvin 式により凝縮を起こす毛管半径が大きい。一方この径の大きい式(1)により毛管吸引力は小さくなるので毛管内の水は太い毛管から細い毛管へすなわち表面にむけて移動する。毛管群における流動については非親水性材料について II. 4., 4.2 (1.) に述べた我々のモデルと同様に、全毛管が満水になっていない場合にも凝縮水の存在する毛管群に対して Kozeny-Carman の式(8)が成立するものとし、存在する凝縮水の量とそれに対応する比表面積をとると平均流速  $\bar{u}$  (m/s) は

$$\bar{u} = -\frac{(\rho_b C_l / \rho_w)^3}{\mu_w N (\rho_b S_t)^2} \frac{dp_c}{dx} \quad (87)$$

とし、 $N$  は流路の抵抗係数で材料特性と含水率により変化するものとする。 $C_l$  と  $S_t$  は式 (B-16), (B-18) で定められる凝縮水量 (kg/kg-材料) と比表面積 (m<sup>2</sup>/kg-材料)、 $\rho_b$  と  $\rho_w$  は材料の見掛け密度と水の密度、 $\mu_w$  は水の粘度 (kg/ms) である。

毛細管なので重力の影響は毛管吸引力勾配  $dp_c/dx$  に対して無視できるので、材料内の水の移動に対する力のつりあいは

$$(dp_c/dx)dx - (dp_t/dx)dx = (dp_f/dx)dx \quad (88)$$

$dp_t/dx$  は材料内全圧勾配であり、 $dp_f/dx$  は水の流れに対する圧力勾配である。

凝縮水の流束  $J_l$  (kg/m<sup>2</sup>s) は

$$J_l = -\left[ \frac{\rho_w (\rho_b (C_l / \rho_w))^3}{\mu_w N (\rho_b S_t)^2} \right] \frac{dp_c}{dx} = -P_l \frac{dp_c}{dx} \\ = -P_l \left( \frac{dp_c}{dx} - \frac{dp_t}{dx} \right) \quad (89)$$

Kelvin 式(1)に式(1)の  $p_c = 2\sigma/r$  をいれて  $r$  を消し、微分形をとると、

$$\frac{dp_c}{dx} = -\frac{\rho_w RT}{M_w p_v} \frac{dp_v}{dx} \quad (90)$$

式(89)は

$$J_l = -P_l \frac{\rho_w RT}{M_w p_v} \frac{dp_v}{dx} - P_l \frac{dp_t}{dx} \\ = -P_l \left( \frac{\rho_w RT}{M_w p_v} \frac{dp_v}{dx} + 1 \right) \frac{dp_t}{dx} \quad (91)$$

第1項は毛管吸引力による流れ、第2項は全圧による流れの大きさを示している。例として 373.1K の諸値をとって計算すると、

$$(\rho_w RT / M_w p_v) (dp_v / dp_t) \geq (\rho_w RT / M_w p_v^*) = 1600 \gg 1 \quad (92)$$

ただし  $p_v^*$  は 373.1K における水の蒸気圧であり、全圧勾配による流れは考慮しなくてよいことを示す。従って、

$$dp_c/dx = dp_f/dx \quad (93)$$

となり、

$$J_l = -P_l \frac{\rho_w RT}{M_w p_v} \frac{dp_v}{dx} = -\frac{RT \rho_b C_l^3}{\rho_w \mu_w N M_w p_v S_t^2} \frac{dp_v}{dx} \\ = -\rho_b D_l' (1/p_v) \frac{dp_v}{dx} \quad (94)$$

いま全毛細管が満水の場合についての値を  $o$  をつけて示すと、

$$J_{lo} = -\frac{RT \rho_b C_l^3}{\rho_w \mu_w N_s M_w p_v S_t^2} \frac{dp_v}{dx} = -\rho_b D_{lo}' (1/p_v) \frac{dp_v}{dx} \quad (95)$$

$J_{lo}$  を測定すれば  $D_{lo}'$  が求まる。 $C^*$  は満水時の含水率、 $S_t$  全毛細管の比表面積、 $N_s$  は満水時の流れの抵抗係数である。

$J_{lo}$  を基準とし、任意の温度  $T$  と含水率  $C_l$  における流束  $J_l$  を求めると、

$$J_l = -\rho_b D_{lo}' \left( \frac{T}{T_o} \right) \left( \frac{\mu_{lo}}{\mu_l} \right) \left( \frac{C_l}{C^*} \right)^3 \left( \frac{S_t}{S_t} \right)^2 \left( \frac{N_s}{N} \right) \left( \frac{1}{p_v} \right) \frac{dp_v}{dx} \\ = -\rho_b D_l' (1/p_v) \frac{dp_v}{dx} \quad (96)$$

$C_l$  の広い範囲に亘り実験により  $D_l'$  を求めて ( $N_s/N$ )

対  $(C_i/C^*_{eo})$  の関係を打点すると、活性アルミナ試料Aについて可成の分散はあるが、Fig. 28(b)に示すように

$$N_s/N = C_i/C^*_{eo} \quad (97)$$

でまとめられる。この結果は非親水性材料に対してえられた関係の Fig. 28(a)、式(53)と同一である。式(97)と(53)の解析は今後の研究課題である。式(96)、(97)から

$$J_i = -\rho_b \left[ \frac{RT_o(C^*)^3}{\rho_w N_s M_w S_i^2 \mu_{io}} \right] \left( \frac{T}{T_o} \right) \left( \frac{\mu_{io}}{\mu_i} \right) \left( \frac{C_i}{C^*} \right)^4 \left( \frac{S_i}{S_l} \right)^2 \left( \frac{1}{p_v} \right) \frac{dp_v}{dC} \frac{dC}{dx} \quad (98)$$

$\left[ \frac{RT_o(C^*)^3}{\rho_w N_s M_w S_i^2 \mu_{io}} \right] = D_{io}$  としてまとめ、さらに満水時と任意の  $C_i$  における ( ) 内の諸数値を計算して、乾燥方程式の表現をとり、

$$J_i = -\rho_b D_i dC/dx \quad (99)$$

$$D_i = D_{io} \left( \frac{T}{T_o} \right) \left( \frac{\mu_{io}}{\mu_i} \right) \left( \frac{C_i}{C^*} \right)^4 \left( \frac{S_i}{S_l} \right)^2 \left( \frac{1}{p_v} \right) \frac{dp_v}{dC} \quad (100)$$

で示される。

細孔がメソ孔(2~50nm)の範囲にあり、飽和蒸気圧近旁で急激な吸着量の増加のない場合には、飽和状態(満水)における一方向透水実験を行って  $D_{io}$  を求めて  $N_s$  の値を求めることができる。また非吸着ガスの同様の実験から求まる  $N_s$  を利用することもできよう。

しかし活性アルミナ試料A (Fig. 41, 44および45参照)のように水が通常の蒸気圧を示す大きな毛細管( $r > 50\text{nm}$ )が少量材料中に並列モデル的に混在する材料では、満水での透水実験においては太い毛管中の流れが主となって測定される  $D_{io}$  は意味のない値となる。また飽和蒸気圧近くで急激に吸着量の増加する材料では微小の温度変化により大きな蒸気圧変化従って大きな吸着量変動が起きて実験の困難のため正確な値をとることが難しいことがある。

これらの場合にはなるべく高い蒸気圧  $p_v$  の実験を行って  $D_i$  を複数値求める。ついで式(100)の  $D_{io}$  を除く各値の計算を行って  $p_v$  対  $D_i$  の数値をえる。これら  $D_i$  の諸値のうち  $p_v$  の大きな方の値に重みをおいて前述の飽和含水率  $C^*_{eo}$  (Fig. 45, 46 参照)における  $D_{io}$  を定める他ない。この近似が許されるのは Fig. 45 に示すように  $p_v$  の高い部分 ( $p_v/p_w > 0.8$ ) では含有水の殆どが凝縮水であり、表面吸着水を問題とする必要がないことによる。なお Fig. 28(b)の横軸  $C_i/C^*$  は正しくは  $C_i/C^*_{eo}$  とすべきである。また説明の活性アルミナIは活性アルミナ試料Aと訂正する。

## 2.5 移動特性値の測定

### (1.) 遷移流域を含む気体の拡散と流動特性値

#### (a.) Knudsen 有効拡散係数 $D_{hie}$ : 分子運動論より

半径  $\bar{r}$  の円管内の気体  $i$  の Knudsen 拡散係数  $D_{hi}$  は

$$D_{hi} = \frac{2}{3} \sqrt{8RT/\pi M_i} \bar{r} \quad (101)$$

で、また浅枝ら<sup>50)18)</sup>は Maxwell 移送方程式と Two Sided Maxwellian 速度分布関数を用いて、球(直径  $d_p$ )の充填層について、 $\epsilon$  を空隙率として

$$D_{hie} = \sqrt{RT/2\pi M_i} \frac{\epsilon d_p^4}{3(1-\epsilon)\phi} \left( \frac{\epsilon}{q} \right) \quad (102)$$

$\phi = 2.18$

を示した。 $q$  は流路の屈曲係数である。

田門ら<sup>51)</sup>は凝結材料(consolidated material)にこれらを展開するため、式(101)の  $\bar{r} = 2V_t/S_t$  を、式(102)に  $S_t = (6/d_p)/\rho_s$ ,  $\rho_s = \rho_b/(1-\epsilon)$  をいれ、有効値として  $(\epsilon/q)$  を乗じてそれぞれ

$$D_{hie} = 4/3 \sqrt{8RT/\pi M_i} (V_t/S_t) (\epsilon/q) \quad (103)$$

$$D_{hie} = 8\epsilon^2 \sqrt{RT/2\pi M_i} / (\phi S_t \rho_b q) \quad (104)$$

に変換した。Carman と Raal 吸着材料での実験値<sup>52)</sup>を整理すると、式(103)では  $q = 2.0 \sim 2.7$  を、式(104)では  $q = 1.4 \sim 1.84$  をえた。 $q$  の値を一般的に予知することは困難で、実験による他ない。実験法としては非吸着性ガス(Ar, He など)を用いるが、(a)1成分ガス流通法(i. 圧力差定常維持、田門ら<sup>33)</sup>、浅枝ら<sup>50)</sup>と ii. 定容量法(擬定常法)今駒ら<sup>34)</sup>などがあり、(b)2種のガスを用いる Wicke-Kallenbach 法による岡崎ら<sup>53)</sup>があげられる。詳細は原報に譲るがその1例として、活性アルミナ試料Aに非吸着性の Ar ガスを流通させる場合<sup>34)</sup>、式(81)から与えられる透過係数  $P_g = (1/RT) \{ D_{hAr} + (B_o/\mu_{Ar}) p_v \}$  から Fig. 48 に示すように、平均圧  $\bar{p}_v = 0$  における截片が  $D_{hAr}$  で、直線の傾斜から  $(B_o/\mu_{Ar})$  が求められる。

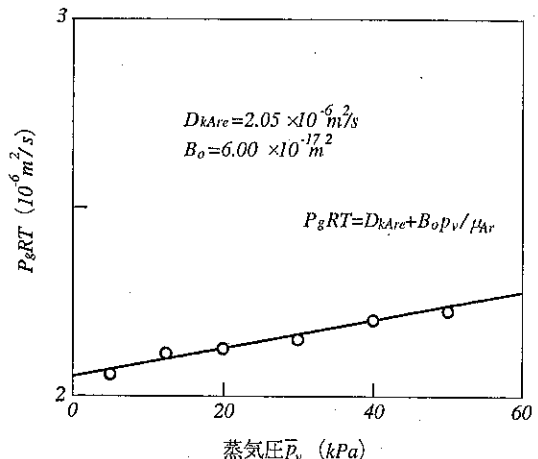


Fig. 48 活性アルミナ試料Aガス透過実験<sup>34)</sup>  
(300K, Arガス)

$D_{hAr}$  (温度  $T_0$ ) の値から温度  $T$  の水蒸気の値  $D_{hve}$  と空気の値  $D_{hse}$  に換算するには、式(103)、(104)を参照して、

$$\begin{aligned} D_{hve} &= D_{hAr} \sqrt{M_{Ar} T / M_v T_0} \\ D_{hse} &= D_{hAr} \sqrt{M_{Ar} T / M_a T_0} \end{aligned} \quad (105)$$

から求められる。

(b.) 流れ係数  $B_0$ : Fig. 48 に示した実験から求めるが、 $B_0/\mu_{Ar}$  から  $B_0/\mu_v$  あるいは  $B_0/\mu_a$  また  $B_0/\mu_{mix}$  で求められる。 $\mu_{mix}$  は空気-水蒸気系のガス粘度である。

(c.) 空気-水蒸気系分子拡散係数  $D_{vao}$ : 既に II. 2., 2.4 (b.) に述べたところによるが、凝結(焼結)材料については浅枝ら<sup>18)</sup>の実験から屈曲係数の平均値として 2.36 をえているが正確には実験によるとする。

## (2.) 表面拡散の特性値

表面拡散の特性値としては拡散に関する特性値  $D_{so}$  と吸着エネルギー比の  $a$  を求める。このため表面拡散における移動流速  $j_s$  を実験から求めて式(C-8)の  $D_s'$  を求め、さらに式(C-13)から  $D_{so}$  と  $a$  を求める手順をとる。表面拡散の起きるのは毛細管に空隙のある場合なので、水蒸気移動が同時に起きる。実験で測定される移動量は両者の流速  $j_s$  と式(8)で示される  $j_v$  の和である。 $j_v$  は式(8)により計算されるから、 $j_s$  が求まり結局  $D_{so}$  と  $a$  は  $D_s'$  を数ヶの  $p_v$  に対応する値として求めた後に parameter fitting の手法により求めることとする。この方法がとれるのは Fig. 45 において  $\phi < 0.5$  においては凝縮水は 0 となり、すべての毛細管が空隙を持つことを確認して、 $\phi < 0.5$  の  $p_v$  値に対応する実験値と  $j_v$  の計算値を求めてその差を  $j_s$  として計算することができることによる。

ちなみに活性アルミナ試料 A の 303K における実験値をもととして計算した今駒ら<sup>55)</sup>によれば  $D_{so} = 6.33 \times$

$10^{-7}$ ,  $a = 0.528$  となる、一方式(C-18)で求められる概算値は  $D_{so} = 7.7 \times 10^{-7}$ ,  $a = 0.49$  と可成良好な一致をみた。

この場合の( $j_s + j_v$ )の移動量の測定法は(1.)(a.)で述べたと同様の装置によるが、(a)吸着成分ガス流通法として田門ら<sup>33)</sup>, Carman, Raal ら<sup>52)</sup>などがあり、(b)1成分吸着ガスで他の1成分非吸着ガスによる Wicke-Kallenbach 法によるものに岡崎ら<sup>53)54)</sup>がある。

## (3.) 凝縮水流れの特性値

満水時の流れ係数  $D'_{lo}$  あるいは  $D_{lo}$  の測定については 2.4 の項目で詳細に記したが、液体の一方流れに流れない場合には十分な注意を必要とする。

## 2.6 「微分脱着法」による移動特性値の測定

乾燥の立場から吸着性材料を扱う場合には、水で飽和している状態から殆ど無水に亘る全範囲がその対象となる。特に含水率の高い場合には毛管凝縮水の移動が殆どで従来の測定法ではこの領域の移動測定値の精度に問題があり、一方低含水率では定常化あるいは測定に長時間を必要とし、特に空気洩れの問題が起こる。さらに材料の孔径範囲が広く、メソ孔の範囲にとどまらずマクロ孔の混在する材料もある。これらに対処するため、今駒ら<sup>55)</sup>は(i)全含水率の範囲に亘り、同一の装置を用いて水蒸気のみが存在下(真空下)で試料大きさ(面積×長さ)を3種に変えて測定する。(ii)測定値の正確さを計算結果と照合し、有効値のみを採用して全含水率範囲の移動特性値を与えることを目的として(iii)定容量容器内の蒸気圧の時間変化を追跡する非定常法である「微分脱着法」すなわち脱着等温曲線の微小部分の脱着操作を高含水率よりくり返して行う新しい方法によった。

### (1.) 微分脱着法の原理と実験操作

(a.) Fig. 49 に示すように試料をコック I を経由し

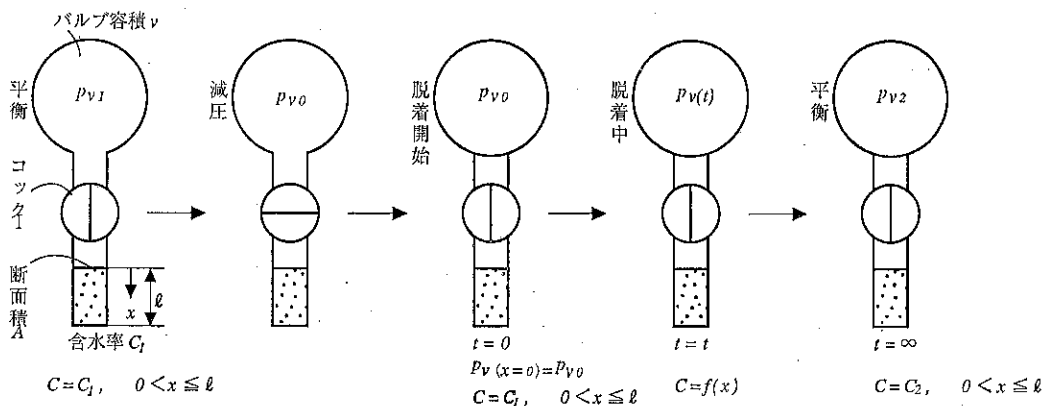


Fig. 49 「微分脱着法」原理図<sup>55)</sup>

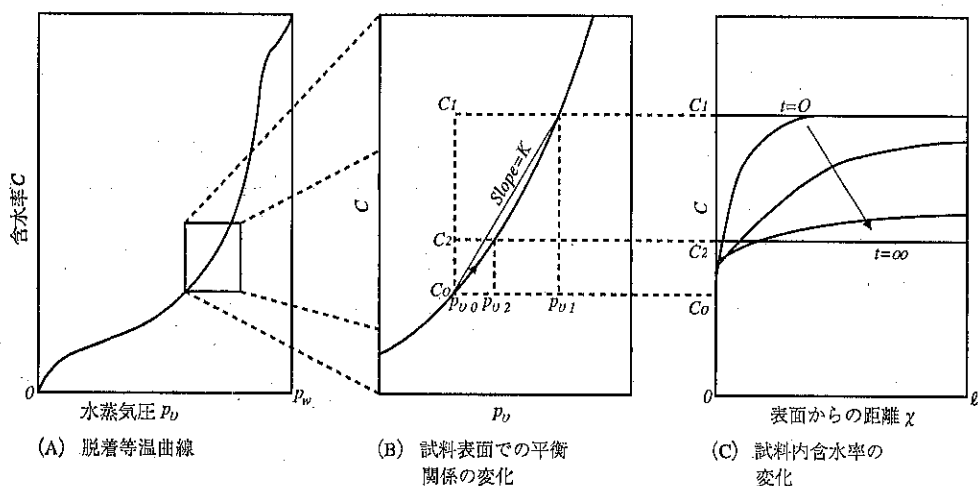


Fig. 50 実験経過による変化の模式図<sup>55)</sup> (Fig. 49 に対応,  $p_w$ : 自由水蒸気圧)

て一定容積のバルブ (Bulb) に接続し, 材料含水率  $C_1$ , 平衡蒸気圧  $p_{v1}$  の状態を出発点にして図に示す操作を行い終局的には含水率  $C_2$  で平衡蒸気  $p_{v2}$  とし, この間におけるバルブ内の水蒸気圧  $p_v$  の時間変化を測定する。

(b.) この間の  $C$  対  $p_v$  の変化を脱着等温曲線上に Fig. 50 に示すように書き, これに対応する試料長さ方向での含水率変化の状態を示す。  $p_v$  の変化は小なので  $C$  対  $p_v$  の変化の勾配  $K$  は近似的に,

$$K = (C_0 - C_1) / (p_{v0} - p_{v1}) \quad (106)$$

また脱着中の試料の含水率とその示す蒸気圧について平衡関係が成立するとして

$$C = K p_v + \frac{(p_{v0} C_1 - p_{v1} C_0)}{(p_{v0} - p_{v1})} \quad (107)$$

とおくことができる。

(c.) 材料は活性アルミナ試料 A を 3 種類用い, Table 4 に示した。試料 I は  $C < 0.18$  では 1 日たっても極めて少量の脱着しかなく十分に注意しても空気流れが無視できなくなる。一方試料 II と III では面積が大で, 含水率の高い場合には脱着開始直後の脱着量が大きくて表面温度の補正が追いつかず, 結果として移動係数が低くなる欠点があるので後出の Fig. 53 の実験と計算値とを照合して適用範囲を定めた。

(d.) 各 1 回の微分脱着量は  $C > 0.18$  では  $\Delta C = 0.02$ , それ以下では  $\Delta C = 0.005$  程度として脱着を多数回くり返す。

(e.) 実験装置の概要を Fig. 51 に, 試料部を Fig.

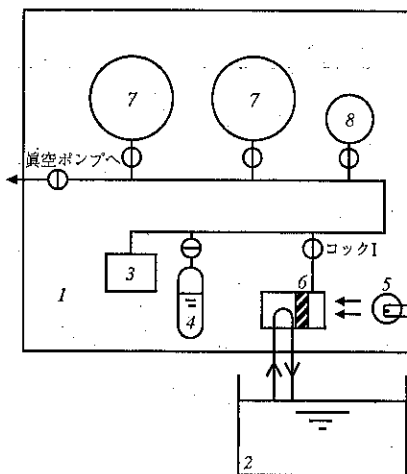


Fig. 51 「微分脱着法」装置図<sup>55)</sup>

1. 空気定温槽, 2. 定温水槽, 3. 絶対圧変換器, 4. 水溜め, 5. ハロゲンランプ(表面加温用), 6. 試料部, 7. 8. ガラスバルブ

Table 4 活性アルミナ試料 A の大きさと適用含水率範囲

| 試料     | 断面積<br>(mm × mm) | 長さ<br>(mm) | 実験含水率範囲           | 適用含水率範囲     |
|--------|------------------|------------|-------------------|-------------|
| 試料 I   | 1.5 × 1.8        | 10.7       | $0.18 < C < 0.41$ | 0.18 ~ 0.41 |
| 試料 II  | 2.3 × 2.3        | 6.0        | $0.10 < C < 0.35$ | 0.10 ~ 0.28 |
| 試料 III | 5.7 × 5.8        | 1.2        | $0 < C < 0.15$    | 0 ~ 0.10    |

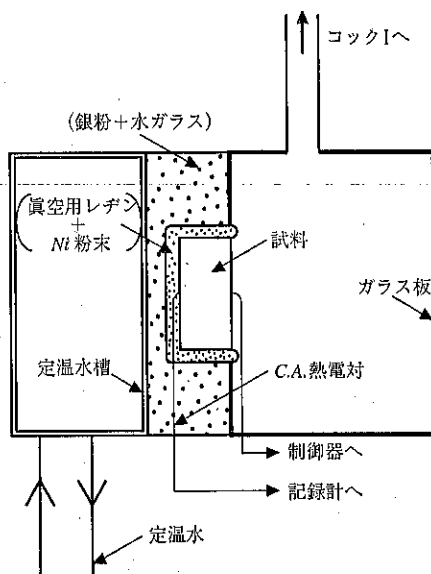


Fig. 52 試料部詳細図<sup>55)</sup>

52 に示す。空気流れと脱着初期の材料表面温度を周囲温度と同一に保つことには最大の配慮をしたがいずれも限界がある。なおこの装置は吸脱着等温曲線をえるのにも使用することができる。

## (2.) 実験結果と移動係数値の計算

実験結果の数例を3種の試料について、バルブ内の圧力変化対時間の関係を Fig. 53 に示した。図中の実線は総括移動係数  $D_t$  を実験の最適値としてとった場合の計算曲線である。各回の微分脱着量は極めて少量であるからこの間の  $D_t$  は一定であると近似すると、移動機構が凝縮水の移動による場合 ( $D_i$ ) と表面拡散による場合 ( $D_s$ )、さらに細孔空間の水蒸気の拡散(流れ) ( $D_v$ ) によるにかかわらず、Ⅲ.1.(7.) 我々のモデルの考え方で示したように

$$D_t = D_i + D_s + D_v = D_w + D_v \quad (108)$$

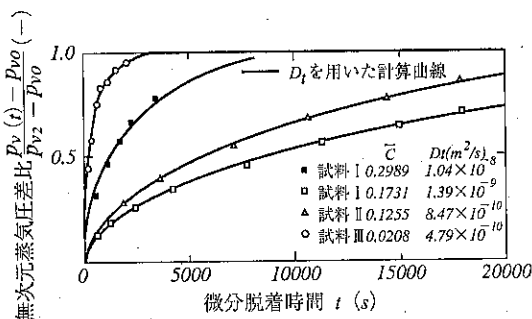


Fig. 53 微分脱着中のバルブ内圧力変化の例<sup>56)</sup>  
(活性アルミナ試料A, 303K)

とするから

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (109)$$

$C$  は式 (106) で、 $K$  は式 (107) で定義される。

初期条件は

$$p_v = p_{v0} : x=0, t=0$$

$$C = C_1 : 0 < x < l, t=0$$

境界条件は

$$\frac{v}{A} \frac{M_v}{\rho_b RT} \frac{\partial p_v}{\partial t} = -D_t \frac{\partial C}{\partial x} : x=0, t>0 \quad (110)$$

$$D_t \frac{\partial C}{\partial x} = 0 : x=l, t>0 \quad (111)$$

$v$ : バブル容積,  $A$ : 試料断面積,  $l$ : 試料長さ,  $T$ : 試料温度で一定である。式 (109) は初期および境界条件のもとに文献56) により解析的にとかれる。

$$\left( \frac{t \text{ 時間内の脱着量}}{\text{無限時間の間の対応する脱着量}} \right) = \frac{p_v(t) - p_{v0}}{p_{v2} - p_{v0}} \\ = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2\phi_n^2} \exp(-D_t \phi_n^2 t / l^2) \quad (112)$$

$$\phi_n \text{ は } \tan \phi_n = -\alpha \phi_n \quad (113)$$

で与えられる  $n$  次の正根である。ただし

$$\alpha = (vM_v) / (A\rho_b RT Kl) \quad (114)$$

これらから Fig. 53 の実験値に最も適合する  $D_t$  が定まる。この  $D_t$  を入れた式 (112) が図中の実線である。

Fig. 54 に全含水率範囲に亘り、3種の試料よりえられた  $D_t$  を示した。また一般の吸着で論じられる<sup>51)</sup> 表面拡散係数の凝縮水移動係数の和すなわち  $D_i + D_s = D_w$  (式(108)) の形式にした図を Fig. 55 に示した。またこの計算法の温度変化に対する検討を行うため本実験 (303K) の結果をもととして 323K における値を計算より求めて  $D_w$  とし、他方 323K での実験を行って  $D_w$  を求めたが両者は良好な一致を示した<sup>56)</sup>。

Fig. 54 また Fig. 55 の図中の実線 ( $D_t$  および  $D_w$ ) は計算線で以下のようにして求められる。(i) 水蒸気移動係数  $D_v$  の計算に必要な  $D_{kio}$ ,  $B_o$  および  $D_{vae}$  は 2.5(1.) により求める。(ii) 表面拡散係数  $D_s$  に必要な  $D_{so}$  と  $\alpha$  は 2.5(2.) により (iii) 凝縮水移動係数  $D_i$  に必要な  $D_{io}$  は 2.5(3.) により本実験法の低および高含水率域の実験値から求められる。これら3者の各値を式(83), (86), (100) から求めて、えた各値から式 (108) により合算して  $D_t$  または  $D_w$  とした計算線であり、実験値と良好な一致を示している。

Fig. 54 にはこの3者の値をそれぞれ示してあり、図の説明に  $(C/C_{so})^* = 0.10$  すなわち  $C = 0.04$  における  $D_s$  と  $D_v$  の値がほぼ同じオーダーにあることを示して

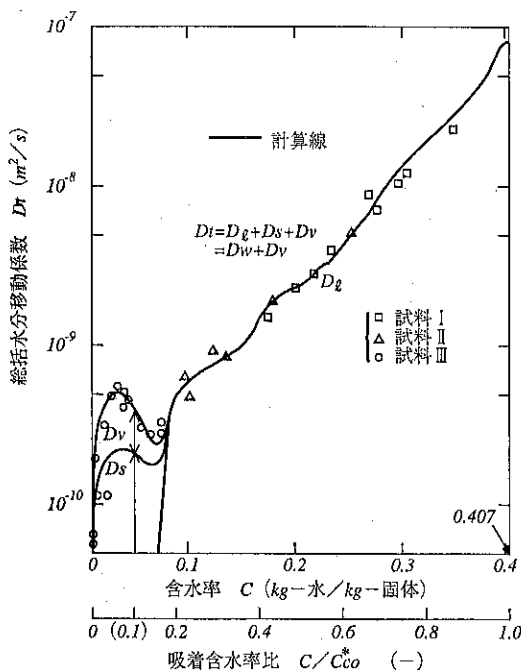


Fig. 54 活性アルミナ試料Aの総括水分移動係数  $D_t$  (303K)  
(例)  $\begin{cases} C/C_{co}^* = 0.10 : D_v = 1.9 \times 10^{-10} \\ D_s = 2.1 \times 10^{-10} \\ C/C_{co}^* < 0.16 : D_t = 0 \end{cases}$

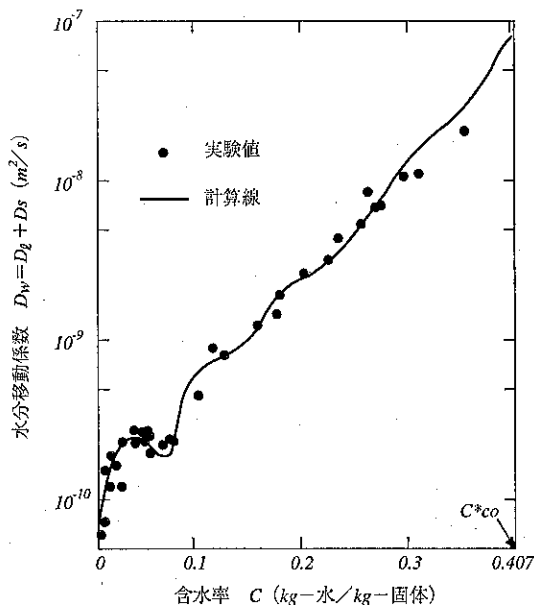


Fig. 55 水分移動係数  $D_w$  (303K)<sup>55)</sup>  
(活性アルミナ試料A, Fig. 54  
の実験から作成)

いる。  $D_t$  は  $C=0.065$  以上で急激に増大して最大値は  $D_w$ 、  $D_s$  より 2 桁も大きい。  $D_t$  が  $0.06 < C < 0.07$  程度で最小値をとるのは凝縮水が生じて空孔を有する比表面積が急減して  $D_s$  と  $D_g$  が減少するに対して  $D_t$  の増加がこの期間追いつかないためである。なお図中横軸の  $C_{co}^* = 0.407$  は 2.1 5. で述べた吸着水の満含水率値である。

我々はこの方法他に「動的平衡法」による移動係数の測定を試みた。濡れ材料を密閉し、左右両端を高低温（例えば 333K と 303K）の側板に密着させ真空に引くことにより移動速度を著しく促進させる。材料内部は Fig. 56 (a) に示すように蒸気の移動と反対方向に凝縮水ならびに表面拡散による移動が生ずる。これが動的平衡に達すると  $J_v = J_s + J_l = J_w$  となる。この時の材料の温度  $T_m$  と含水率  $C$  は Fig. 56 (b) のようになり吸着平衡曲線を参照して、蒸気圧分布  $p_v$  を求めて、各移動

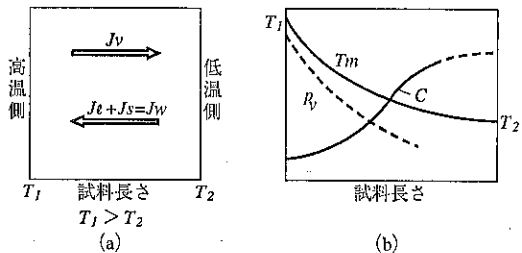


Fig. 56 「動的平衡法」原理図

係数が求められることとなる。しかしこの方法では低温側で凝縮が起こり含水率が高くなり、有効熱伝導度が大になって温度勾配が殆どつかず、含水率値もバラツキを起こして正確な値はとり難い。高温側の値はとりえても乾燥に必要な高含水率域では正確さを欠くためこの方法は採れなかった。Krischer ら<sup>57)</sup> はパナ材の平均含水率 10% と少ない材料について常圧下で同様に実験して、繊維飽和点以下の水分での水分移動係数と水蒸気移動の屈曲係数を積の形で求めた。小針ら<sup>58)</sup> はたばこ繊維抄造成形材料について水分移動係数を同様に常圧下で求めているがえられた数値の精度については問題がある。

## 2.7 乾燥機構解析と乾燥実験によるモデルの検証

吸着性材料の乾燥機構については III.1.(7.) 我々のモデルの考え方 (7.2) 乾燥過程の解析と乾燥方程式による表現の項に記したように細孔空隙内の水蒸気の拡散と流れ、表面拡散による水分子の移動および毛管凝縮水の毛管吸引力による移動の 3 者が同時にそれぞれ独立事象と

して起こる。それぞれの流束は乾燥方程式により

$$J_i = -\rho_b D_i dC/dx \quad (I)(II)(III)$$

とされ、全体の流束  $J_t$  は

$$\begin{aligned} J_t &= J_v + J_s + J_i = -\rho_b (D_v + D_s + D_i) dC/dx \\ &= -\rho_b (D_v + D_w) dC/dx = -\rho_b D_t dC/dx \end{aligned} \quad (IV)(V)(VI)$$

で表現されるとし、 $D_i$  に物理的意義を与えることを目的として論を進めてきた。さらにこれらを総合して材料内水分の乾燥中の時間と場所についての変化は、乾燥方程式

$$\partial C/\partial t = \partial/\partial x (D_t \partial C/\partial x) \quad (VII)$$

により表現することとした。以下にこのモデルを乾燥実験により検証する。

#### 1. 活性アルミナ試料Aの真空乾燥実験<sup>59)84)60)</sup>

(1.) 我々のモデル(桐栗・岡崎・田門・今駒)<sup>34)59)60)</sup>による乾燥方程式の解

等温真空乾燥で試料表面での水蒸気移動抵抗は無視できる。乾燥方程式(VII)

$$\begin{aligned} \partial C/\partial t &= \partial/\partial x (D_t \partial C/\partial x) \\ &= \partial/\partial x \{ (D_v + D_s + D_i) \partial C/\partial x \} \\ &= \partial/\partial x \{ (D_v + D_w) \partial C/\partial x \} \end{aligned} \quad (115)$$

を初期条件

$$C = C_{eo}^* : 0 \leq x \leq l, t = 0 \quad (116)$$

境界条件

$$C = 0 : x = 0, t > 0 \quad (117)$$

$$(D_v + D_w) dC/dx = 0 : x = l, t > 0 \quad (118)$$

で解けばよい。

$D_i$  あるいは  $D_w$  は Fig. 54, 55 で示したように計算および実験により与えられ、 $D_v$  は式(83), (84)で求められる。また計算に必要な各数値は一括して次項(2.)に示した。各  $D$  の値は含水率  $C$  の関数で上式の解析解はえられず、implicit 法 (implicit finite differential technique) により数値解がえられる。材料内の含水率は時

間と場所の関数として Fig. 58 の実線として計算され、また全体の含水率の時間的変化の計算値は Fig. 59 の実線として示した。

#### (2.) 材料構造特性値と移動物性値

活性アルミナ試料A

○形状  $9\phi \times 18$  ○見掛け密度  $\rho_b = 1.38 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$   
○全空隙率  $\epsilon_t = 0.59$  ○飽和含水率  $C^* = 0.427 \text{ kg-水/kg-固体}$   
○吸着水飽和含水率  $C_{eo}^* = 0.407$  ○孔径分布と累積空隙体積および比表面積 Fig. 44 ○等温脱着曲線 (303K) Fig. 41。ただし曲線の形は 303~323K の間および脱吸着線とも同一である。また移動特性値と測定法は Table 5 に示した。

#### (3.) 乾燥実験とモデルの検証

実験装置の概略を Fig. 57 に示した。乾燥は試料上

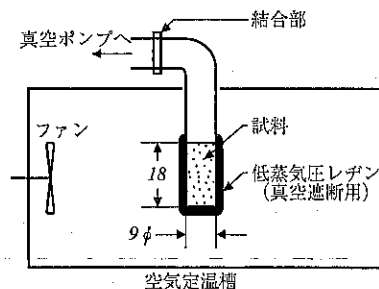


Fig. 57 真空乾燥実験装置<sup>59)</sup>概略図(定温)

面から行われ、試料上面の空間は全圧数  $P_a$ 、温度は303 K一定に維持される。試料の長さ方向の含水率分布は指定する時間後に切断、乾燥して求め Fig. 58 に示した。同時間における水分分布の計算線を(1.)の計算により実線で示したが、両者の一致は良好でモデルは合理的であるとされる。Fig. 59 には乾燥中の試料全体の含水率変化を○印で、さらに Fig. 58 の各時間の平均含水率を△印で図上に示した。また Fig. 58 の各時間での含水率分布の計算値の平均値を実線で示している。これら3者の一致は極めて良好で実験ならびに計算法の合理性が

Table 5 活性アルミナ試料A移動特性値

| 空隙内水蒸気拡散と流れ                                                        | 水分子の表面拡散                                                 | 凝縮水の流れ                                                   |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| $D_{kve}$ $7.36 \times 10^{-8} \sqrt{T}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) | $D_{s0}$ $6.33 \times 10^{-7}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) | $D_{i0}$ $4.01 \times 10^{-8}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) |
| $D_{kac}$ $5.81 \times 10^{-8} \sqrt{T}$ ( " )                     | $a$ 0.528 (—)                                            | (303K)                                                   |
| $B_0$ $3.81 \times 10^{-15}$ ( $\text{m}^2$ )                      | (微分脱着法)                                                  | (微分脱着法)                                                  |
| (非吸着1成分ガス流れ法)                                                      |                                                          |                                                          |
| 有効熱伝導度 $\lambda_s$ (無水) 0.27, (水飽和) 1.23 (W/mK)                    |                                                          |                                                          |

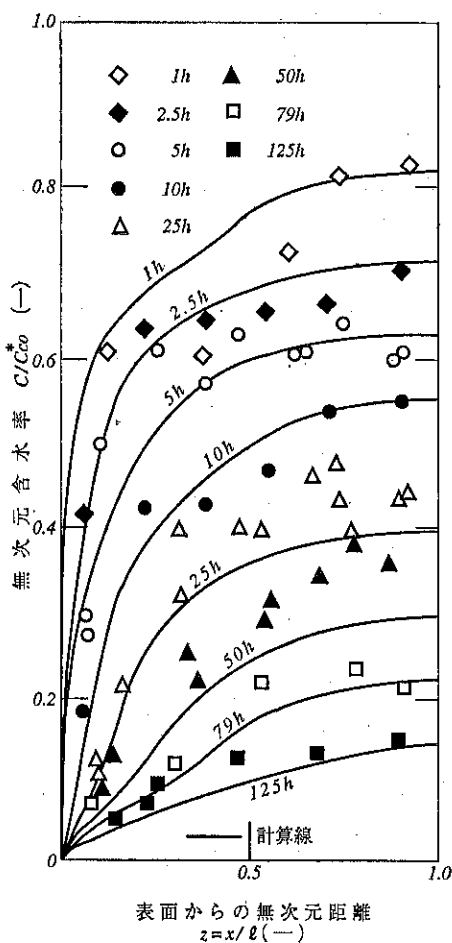


Fig. 58 活性アルミナ試料Aの含水率分布<sup>59)</sup>  
(真空乾燥, 乾燥温度 303K 一定)

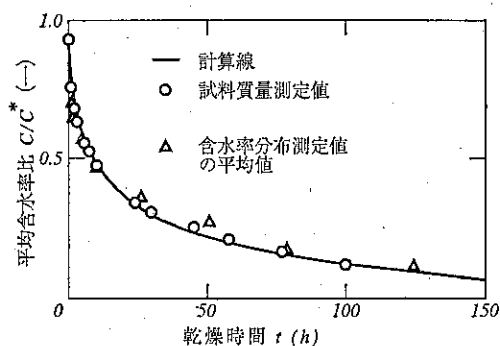


Fig. 59 活性アルミナ試料Aの真空乾燥曲線  
(303K一定)<sup>59)</sup>  
(Fig. 58 の実験と同一)

認められた。

Fig. 60 にはこの実験の乾燥特性曲線を示したが、凝縮水の脱水に従って急激に乾燥速度が低下し、表面拡散と水蒸気の移動による領域にはいると乾燥速度は極度に低下する吸着性材料乾燥の特性を示している。

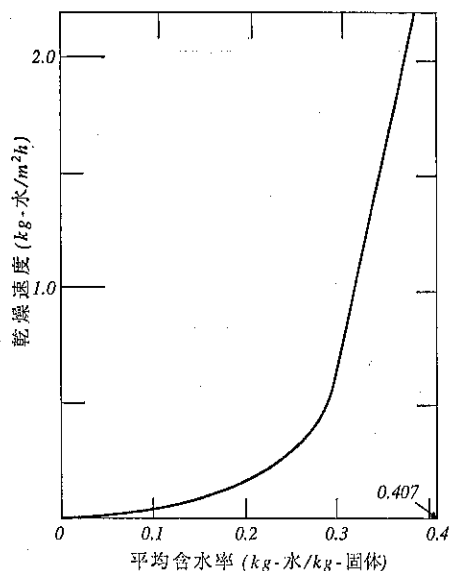


Fig. 60 活性アルミナ試料A (円柱) 真空乾燥特性曲線<sup>59)</sup> (Fig. 59 の実験値から計算)

## 2. 活性アルミナ試料Bの対流乾燥実験<sup>34)60)</sup>

### (1.) 我々のモデル<sup>34)60)</sup>による乾燥方程式の解

材料温度と空気温度とは乾燥開始後30分以降は1 K 内の差で乾燥が継続し、等温乾燥として扱うことができる。乾燥方程式は1, と同じく式 (115) で表わされる。この式を、初期条件

$$C = C_{c0}^* : 0 \leq x \leq l, t = 0 \quad (119)$$

境界条件

$$\partial/\partial t \left( \int_0^l \rho_b C dx \right) = k_g (p_{v,x=0} - p_{v,air}) : 0 < t \quad (120)$$

$k_g$  は材料表面の物質移動係数

$$(D_v + D_s + D_l) \partial C / \partial x = 0 : x = l, 0 < t \quad (121)$$

で解く。

$D_v$  は含水率  $C$ , 水蒸気圧  $p_v$  および全圧  $p_t$  の関数であり,  $p_t$  および  $p_v$  の乾燥過程での変化を知る必要がある。 $p_v$  は脱着等温曲線から直接含水率に関係づけられる。 $p_t$  の変化については式 (A-15) によるがこれは

$$dp_t / dp_v = f(p_h, p_v) \quad (122)$$

の形で示されて、境界条件としては

$$p_t = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa (大気圧)} : x = 0 \quad (123)$$

である。含水率および材料内の全圧はそれぞれ時間と場所の関数として、式(115)を式(119)~(123)の条件で implicit 法で数値解法により解く。 $D_t$  および  $D_s$  については微分脱着法の実験より基本数値を求めて計算より定め、 $D_v$  について基本数値は試料Aと同様に求めて式(70)~(72)から計算する。基本数値は次項(2.)に示した。

数値計算の結果、材料の含水率は時間および場所の関数として後の Fig. 67 中の実線として示される。さらに試料全体の時間による含水率減少は Fig. 67 の計算による水分分布の平均値として計算され、Fig. 68 中に実線として示した。

材料中に発生する全圧の増加については含水率変化と同時に計算されて、Fig. 68 上に表面から長さの  $1/2(z = x/l = 0.5)$  および材料底部 ( $z = 1$ ) における時間的変化として実線で示した。全圧の増加は材料底部で乾燥初期に最も大きく、時間の経過につれて次第に減少する。増加の最大値は本例では  $12.3 \text{ kPa}$  であった。

全圧勾配を考慮にいたった場合の水蒸気の流束  $j_v$  と勾配を無視する全圧均一とした時の流束  $j_{v \text{ uni}}$  については式(A-16)と(A-19)に次項(2.) Table 6 に示す本試料Bの移動特性値をいれてそれぞれ水蒸気の実モル分率  $Y_v (= p_v/p_t)$  に対して値を計算する。求めた  $j_{v \text{ uni}}$  と  $j_v$  の値から、本実験 (354.5K) における全圧均一とした時の蒸気流束の誤差を、 $(j_{v \text{ uni}} - j_v)/j_v \times 100 = \text{ERROR}(\%)$  とすると、Fig. 61 のようになる。全圧勾配による流束増加作用のあることを示しているがその差は数パーセントに過ぎず、本試料のように孔径  $2 \sim 40 \text{ nm}$  に主範囲を持つ材料の大気圧下での乾燥では等圧拡散と近似して扱え、また等圧拡散の近似式として式(A-9)の

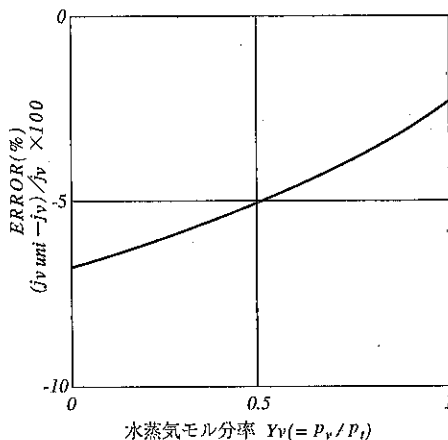


Fig. 61 等圧拡散とした場合の水蒸气流束の誤差<sup>60)</sup>  
(活性アルミナ試料B, 354.5K)

右辺第2項を0とした式もこれに近い値となり、流束の計算にはより簡単な式(A-19)の使用が許される。等圧拡散として扱えない場合は浅枝ら<sup>60)</sup>によれば数拾 mm 水銀柱以下の真空(凍結)乾燥の場合のみとされる。

## (2.) 材料構造特性値と移動物性値

### 活性アルミナ試料B

○形状  $3 \times 3 \times 26^t$  ○見掛け密度  $\rho_b = 0.95 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$   
○全空隙率  $\epsilon_t = 0.70$  ○飽和含水率  $C^* = 0.74 \text{ kg-水/kg-固体}$   
○吸着水飽和含水率  $C_{co}^* = 0.70$  ○孔径分布と累積空隙体積および比表面積 Fig. 62 ○等温脱着曲線 Fig. 63 (303.1K)

実験温度  $81.5^\circ\text{C}$  における  $D_s$  と  $D_t$  あるいはその和の  $D_w$  を求めるため、Fig. 64 に示すように  $30^\circ\text{C}$  で微分脱着法の実験を行う。 $D_t$  については  $D_{t0}$  を求めるため高含水率域で6点の実験を行い、この区間では  $D_t = D_{t0} = D_w$

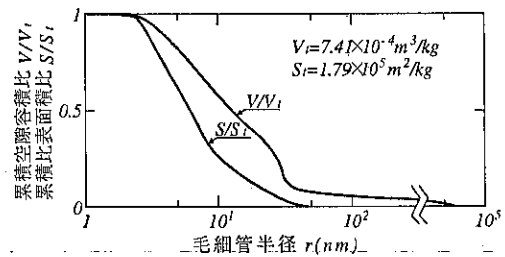


Fig. 62 累積空隙容積比と比表面積比<sup>60)</sup>  
(活性アルミナ試料B)

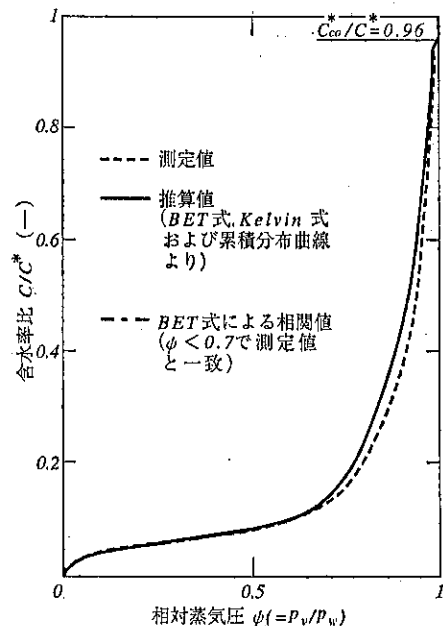


Fig. 63 脱着等温曲線<sup>60)</sup>, 活性アルミナ試料B  
(303.1K)

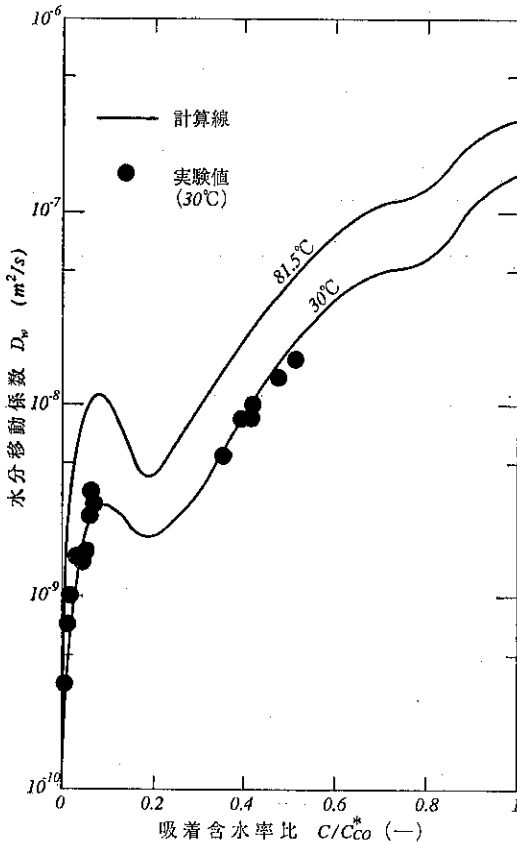


Fig. 64 活性アルミナ試料Bの水分移動係数  $D_w$ <sup>50)</sup>

とすることができる。 $D_s$ については低含水率で9点の実験を行い、 $D_t$ を求め、 $D_v$ は前述したように計算して、 $D_s = D_t - D_v$ とする。この両者から全含水率区間の  $D_t + D_s = D_w$  曲線を与える。ついで計算式中の温度 30°C (303K) を 81.5°C (354.5K) に置きかえて計算して 81.5°C の曲線を書いて Fig. 64 に併せて記した。

なお温度変換計算の妥当性は 2.6. (2.) で明らかにした<sup>55)</sup>。これらの実験と計算の結果、試料Bに対する81.5°C の  $D_t$ 、 $D_s$  および  $D_v$  とそれらの和の  $D_t$  が全含水率範囲について求められ、試料Aに対する Fig. 54 と同様に Fig. 65 がえられる。1例として  $D_t$  の値が最小

となる  $C/C_{co}^* = 0.20$  においては、凝縮水の流れによる  $D_t$ 、表面拡散による  $D_s$  および水蒸気の拡散と流れによる  $D_v$  の3者が共存しておりそれぞれの値を図中に示した。 $(C/C_{co}^*)$  の値がこれより大きいと  $D_t$  が圧倒的に大きくなり殆どが凝縮水の移動であり、これより小さい値になると  $(D_s + D_v)$  が主となって移動速度は極度に低下する。

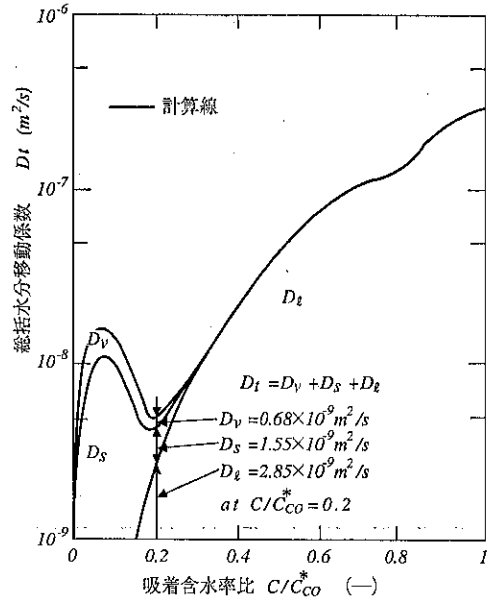


Fig. 65 活性アルミナ試料Bの総括水分移動係数  $D_t$  (354.5K)<sup>34)60)</sup>

なお試料Bもマクロ孔が全空隙の4%存在するので、脱着機構を扱う場合の初期値としては吸着水飽和含水率  $C_{co}^*$  をとるべきである。移動特性値は一括して Table 6 に示した。

### (3.) 乾燥実験とモデルの検証

実験装置の概略図を Fig. 66 に示す。なお材料の全圧測定は試料中央 ( $z=0.5$ ) と底部 ( $z=1.0$ ) の2ヶ所で行ったが (C) の図では中央部は省略した。また空気定温槽温度は 81.5°C (354.5K)、槽内水蒸気圧  $p_{vair}=0$

Table 6 活性アルミナ試料B移動特性値

| 空隙内水蒸気拡散と流れ                                                           | 水分子の表面拡散                                           | 凝縮水の流れ                                             |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $D_{kve}$ $1.76 \times 10^{-7} \sqrt{T}$ (m <sup>2</sup> /s)          | $D_{s0}$ $1.78 \times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> /s) | $D_{t0}$ $5.24 \times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> /s) |
| $D_{kas}$ $1.39 \times 10^{-7} \sqrt{T}$ ( " )                        | $a$ 0.64 (—)                                       | (303K)                                             |
| $B_o$ $6.00 \times 10^{-17}$ (m <sup>2</sup> )                        |                                                    |                                                    |
| $D_{vae}$ $6.32 \times 10^{-6} T^{1.75} p_f^{-1}$ (m <sup>2</sup> /s) |                                                    |                                                    |

測定法は試料Aと同じ、 $D_{vae}$  は文献<sup>36)</sup> の方法による。

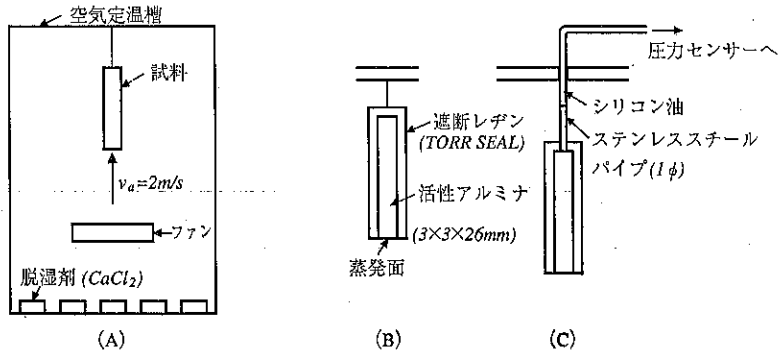


Fig. 66 (A) 対流乾燥装置概略図 (定温乾燥)<sup>(34)(60)</sup>  
 (B) 含水率分布測定用試料  
 (C) 発生全圧測定用装置 ( $z=1.0$ )

で材料表面に直角にあたる空気速度  $v_a=2\text{m/s}$  とする。式 (120) 中の  $k_g$  は非吸着性材料の定率乾燥実験から求める。Fig. 67 に試料の含水率分布を各時間に対して示した。各指定時間後試料を切断して各切片の含水率を求めた。同図上に(1.)項で述べたように乾燥時間に対応する各時間の含水率分布を計算して実線で示したが両者はかなり良好な一致をえてモデルの合理性が検証された。

Fig. 68 に試料全体の含水率減少と全圧の変化の状態を示した。Fig. 67. の各時間での含水率分布の実験値の平均値を○印で示し、計算値の平均値を実線で示したが

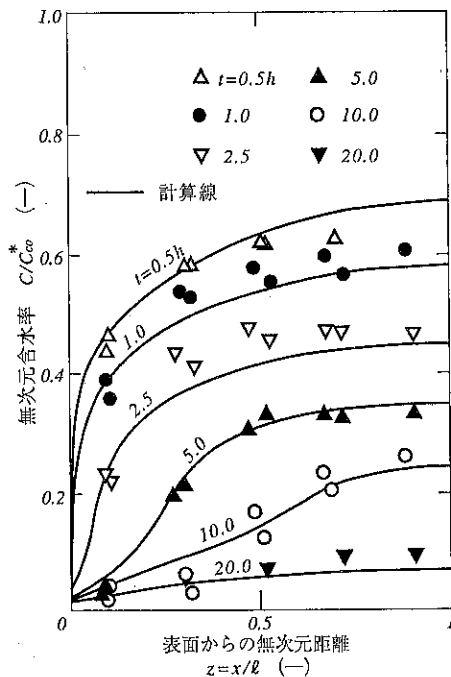


Fig. 67 活性アルミナ試料Bの含水率分布<sup>(34)(60)</sup>  
 (対流乾燥, 乾燥温度 354.5K一定)

当然ながら両者の一致は良好である。発生した圧力上昇については小型の微差圧変換器を用いて測定した。ステンレスの導管 (1mmφ) 中の水蒸気の凝縮を防止するためシリコン油を封入した。発生した圧力の上昇値を  $z=0.5$  と  $z=1.0$  について同図中に破線で示した。計算値は前述したように求められて実線で示してある。この両者の経過は一致しない。ただ圧力の最高値は一致する。この理由を明瞭にすることはできなかったが同時に一連の計算から求めた含水率変化については実験値と計算値とが良好な一致を示すことから全圧の変化が水蒸気の拡散と流れに大きな影響を及ぼさないといえる。このことは前の(2.)項において、全圧勾配の発生する場合と等圧として扱う場合の流束を比較して Fig. 61 に示したようにその差が数パーセントの範囲にあることから明らかである。

Fig. 69 にこの実験の乾燥特性曲線を示した。含水率の高い期間の  $D_t$  の大きなこととそれの急激な減少から乾燥速度は急激に減少し、含水率の低い期間では  $D_s$  と  $D_e$  の値の小さいことから極めて小さい乾燥速度となる吸着性材料の乾燥特性を表している。

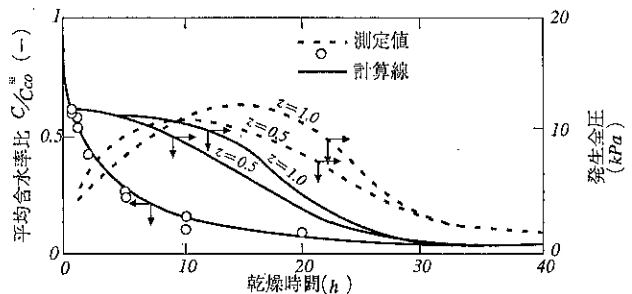


Fig. 68 活性アルミナ試料Bの対流乾燥曲線と発生全圧変化<sup>(34)(60)</sup>  
 (354.5K, Fig. 67 の測定値と同一条件での実験とから)

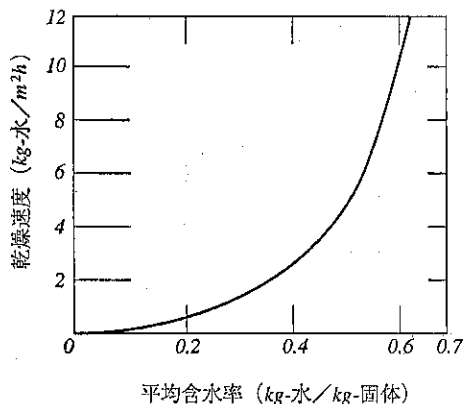


Fig. 69 活性アルミナ試料B (角柱)  
対流乾燥特性曲線  
(Fig. 68 の実験値から計算)

### 3. 吸着性微粒子凝集材料

#### 1. 亀井ら<sup>61)</sup>の粘土乾燥の実験

亀井らは古く昭和12年(1937)に吸着性材料の木節粘土と非親水性材料の河内長石を微粉碎した粉末の等量混合物の乾燥実験を行った。乾燥中の含水率分布を Fig. 70 に、乾燥特性曲線を Fig. 71 に示した。また同時に行った試料の乾燥収縮の結果によると初期含水率から含水率17%まで収縮して、あとは殆ど無水まで一定容積のまま乾燥する。これらの結果にその後桐原らがえた結果を加えると、この乾燥過程は以下のように考えてよい。

(a.) オスモティック吸引力の作用する期間：初期含水率から含水率17%までの間は粒子相互間にオスモティック吸引力の働く期間であり、材料の吸着性、非親水性の別なく全く同一に扱えて、II. 3. 3.1 で述べたと同様に考えてよい。この期間は水の中に微粒子の浮んだ状態で定率乾燥速度 ( $\text{kg}/\text{hm}^2$ ) を示し、乾燥水分体積は収縮量に等しい。この期間の終了時含水率分布は再び均一になり  $w_c'$  とされる。

(b.) 毛細管吸引力および吸着力の作用する期間：微粒子が相互に接触すると、粒子間隙に存在する毛管水の脱水に移行する。

(i) 材料表面含水率の粘土粒子が飽和吸着含水率になるまでの間は定率乾燥速期間が継続し、その終末点が限界含水率 ( $w_c$ ) となる。材料温度もこれまでは一定である。

(ii) 試料表面に自由水がなく、粘土粒子からの脱着がはじまり、それが次第に層内部に及んで乾燥速度は急激に低下する。水分分布曲線は拋物線の状態次第に減少し、乾燥面の後退は起こらない吸着性材料層乾燥に特有の状態を示す。

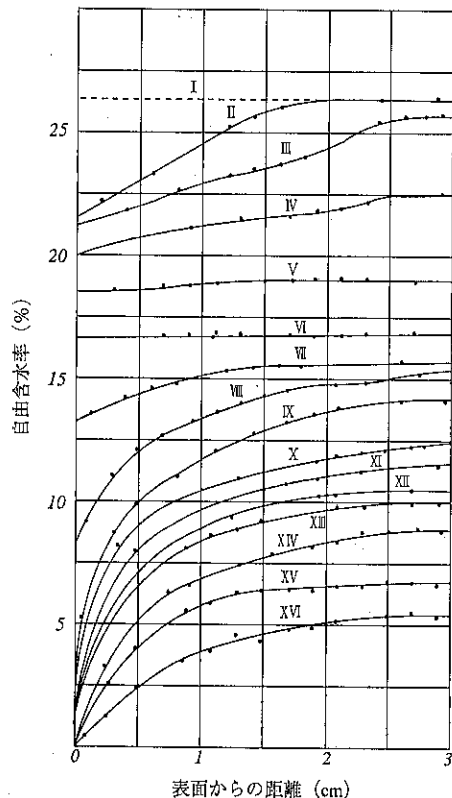


Fig. 70 材料内水分分布曲線<sup>61)</sup>  
試料：美濃蛙目粘土と河内長石の等分混合  
乾燥条件：空気温度  $40^\circ\text{C}$ 、関係温度 20%  
風速 4 m/sec

| 曲線      | I  | II | III | IV  | V    | VI  | VII | VIII |
|---------|----|----|-----|-----|------|-----|-----|------|
| 時間 [hr] | 0  | 1  | 2   | 3   | 4    | 5   | 6   | 7    |
| 曲線      | IX | X  | XI  | XII | XIII | XIV | XV  | XVI  |
| 時間 [hr] | 8  | 10 | 13  | 15  | 17   | 20  | 30  | 40   |

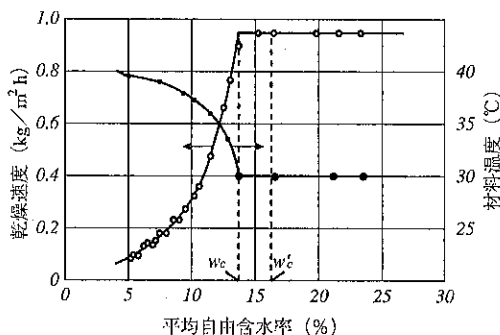


Fig. 71 乾燥特性曲線 (Fig. 70 と同一実験)<sup>61)</sup>

亀井らの乾燥機構の研究は昭和8年(1933)にはじまり12年に完了した。各種吸着性材料を対象として、材料内の含水率分布の時間的変化を基本として追究した世界

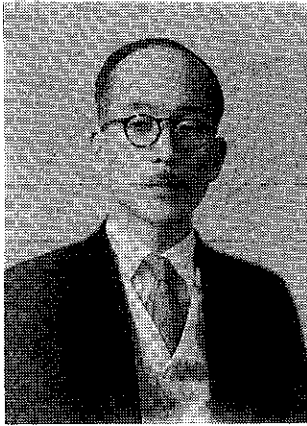


Photo 2 亀井三郎教授  
(京都大学工学部)

最初の研究である。実験の結果はその後半世紀を越えてなお生命を保ち、乾燥機構解析の各種数学モデルの検証の対象として世界中の論文に引用されている。正確な実験がいかに長い生命を保つかを示すものであろう。亀井三郎は京都大学の教授で 桐柴の恩師である。昭和52年(1977) 85歳の誕生日を前に世を辞されたが、先生を回顧し、尊敬をこめてその肖像を **Photo. 2** に掲げる。

## 2. オスモティック吸引力の作用期間の解析

若林ら<sup>26)</sup>は昭和52年にいたり、この期間の解析のすぐれた研究を行った。用いた試料は亀井らと同じく木節粘土と長石の等量混合物である。**Fig. 72**に含水率( $C$ )対見掛容積( $1/\rho_b$ )の実験値を示したがこれは **Fig. 24**の軽質炭酸石灰 I に示したものと全く同様であり、 $A'B'$ 間においては

$$1/\rho_b = 1/\rho_s + C/\rho_w \quad (124)$$

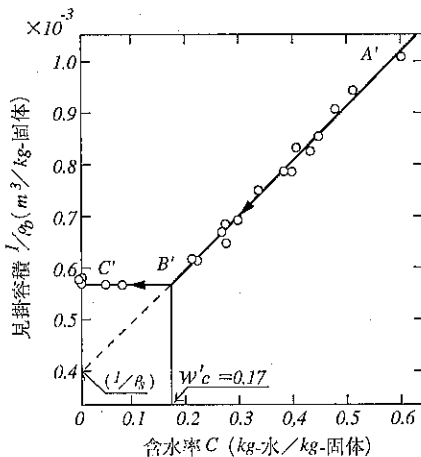


Fig. 72 含水率対見掛容積<sup>26)</sup>  
(木節粘土と長石微粉末等量混合材料)

$\rho_s$  と  $\rho_w$  はそれぞれ固体と水の密度である。 $E$  を  $A'B'$  間の各含水率における湿り材料容積  $1 \text{ m}^3$  当りの水の体積 ( $\text{m}^3$ ) とすると、

$$E = \tau C / (1 + \tau C), \quad \tau = \rho_s / \rho_w \quad (125)$$

で示される。一方この期間での含水率  $C$  ( $\text{kg-水/kg-固体}$ ) とオスモティック吸引力  $p_0$  ( $\text{kPa}$ ) の関係は **Fig. 73** のように式(34)  $p_0 = \alpha \exp(-\beta C)$  で示され、空気加圧法<sup>52)</sup>、遠心力法の両者による結果、

$$\alpha = 2.02 \times 10^5 \text{ kPa}, \quad \beta = 24.9 \text{ kg-固体/kg-水}$$

をえた。 $p_0$  の値は  $10^0 \sim 10^3 \text{ kPa}$  で通常粒子層の毛管吸引力にくらべて極めて大きい。

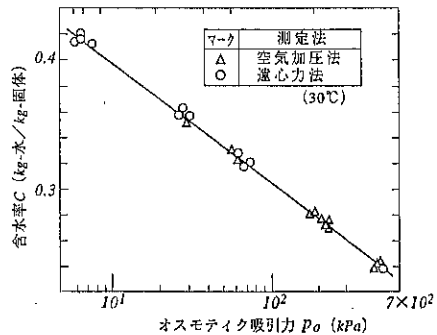


Fig. 73 含水率対オスモティック吸引力<sup>26)</sup>  
(Fig. 72 と同一材料)

また微小粒子の比表面積  $S$  を ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ -粒子体積) で表示すると、この値は含水率に関係なく材料について一定であり、これを乾燥後の空気流通法、窒素ガス吸着法および満水時の水の流通法で測定すると、平均して  $S = 5.2 \times 10^7$  となる。

オスモティック水の乾燥中は材料収縮が起きるので実在座標 ( $xyz$ ) では乾燥中の各位置における含水率の時間変化の計算が統一的に行えないので  $E=0$  状態すなわち固体粒子間の間隙のない一枚岩の状態の層を仮想し、これを基準にとって計算を行う。実在座標から仮想座標 ( $XYZ$ ) への変換の詳細は原報に譲るが、乾燥収縮を起こす場合の計算法の先駆として評価される。以下に主として実在座標を用いての解析を述べる。乾燥中の材料内の  $x$  方向の流れによる要素内の水分の蓄積速度  $dG_x$  は、

$$dG_x = -\rho_w \partial/\partial x (Eu_x dy dz) dx \quad (126)$$

$u_x$  は  $x$  方向への水の流れ速度で  $y$  および  $z$  方向も同様に  $dG_y$  と  $dG_z$  で示されるので要素全体としての収支は

$$\rho_s \partial/\partial t (1-E) C = -\rho_w [\partial/\partial x (Eu_x) + \partial/\partial y (Eu_y) + \partial/\partial z (Eu_z)] \quad (127)$$

水の材料内の流れには Kozeny-Carman 式を用いて、

$u_x(u_x, u_z \text{ も同様})$  は

$$u_x = \frac{E^2}{k\mu_w(1-E)^2 S^2} \frac{\partial p_f}{\partial x} \quad (128)$$

$k$ : Kozeny 常数 (=5),  $\mu_w$ : 水の粘度

また流れ抵抗は大きいので

$$\partial p_f / \partial x = \partial p_0 / \partial x \quad (129)$$

とおけて、式(128)の微分形

$$\partial p_f / \partial x = -\alpha\beta \exp(-\beta C) \partial C / \partial x \quad (130)$$

$$u_x = \frac{\alpha\beta\tau^2 C^2 \exp(-\beta C)}{k\mu_w S^2} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (131)$$

実在系 ( $xyz$ ) の一辺の長さ  $dx$  は仮想系 ( $XYZ$ ) では

$$dx = (1 + rC_{t,x,y,z})^{1/3} dX \quad (132)$$

で示されるので、座標変換を行って式 (127) を

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = \Gamma \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left\{ Q(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ Q(C) \frac{\partial C}{\partial y} \right\} \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ Q(C) \frac{\partial C}{\partial z} \right\} \right] \quad (133) \end{aligned}$$

とおくことができる。  $\Gamma = \alpha\beta\tau^2 / k\mu_w S^2$ ,

$Q(C) = C^3(1+rC)^{-2/3} \exp(-\beta C)$  である。

この式の初期条件: 含水率均一,  $t=0$  と水分移動のない場所で含水率勾配は 0,  $t \geq 0$

境界条件: 乾燥速度は一定で外部条件で定まる。

式 (133) を数値解法によりといて水分分布曲線を与える。若林らは木節粘土と長石微粉末の湿り混合試料を生ゴムチューブにつめて (長さ=0.1m) 1次元方向 ( $x, X$ ) への水の流れとし、チューブ両端面から熱風 (303K) による乾燥を行い、一定時間後材料を輪切にして含水率を求めたのが Fig. 74 である。図中の実線は式(133)の右辺第 1 項のみを有する偏微分方程式に前記の初期、境界条件をいれて数値解を求めた結果で実験値とは充分な精度で一致している。

### 3. 毛細管吸引力および吸着力の作用期間の解析

桐原らは昭和50年代 (1975~85) に木節粘土の凝集体の乾燥材料の空隙分布を測定したが、3~50nm のメソ孔が空隙の80%で 50~300nm のマクロ孔が20%を占め、全空隙率は 0.34 であった。またメソ孔の主分散範囲は 10~50nm にある。水蒸気の吸着曲線を求めると Fig. 75 のようになり、細孔の内表面は疎水性が極めて強く殆ど吸着せず、高い相対蒸気圧で微細毛管内に凝縮水を生じて含水率は急上昇し、飽和吸着含水率は 0.16~0.18 程度であろう。亀井らの試料は粘土が 1/2 で非吸着性の河内長石が 1/2 なのでこの試料の飽和吸着含水率  $C_{co}^*$  は 0.08~0.09 程度とされよう。従って試料の表面含水率

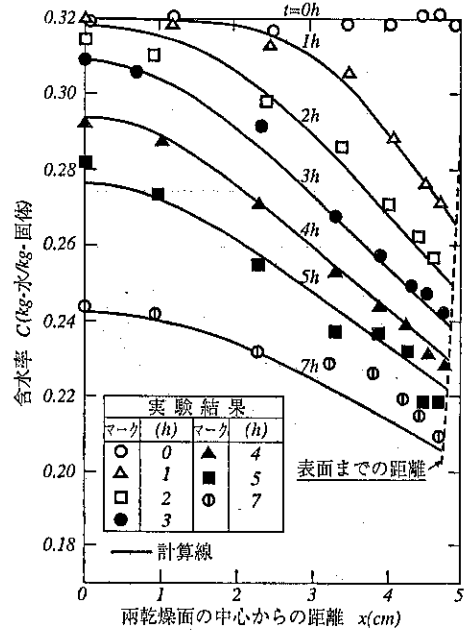


Fig. 74 材料内水分分布と乾燥時間 (303K)<sup>25)</sup> (実験値と計算線の比較、材料は Fig. 72, 73 と同じ)

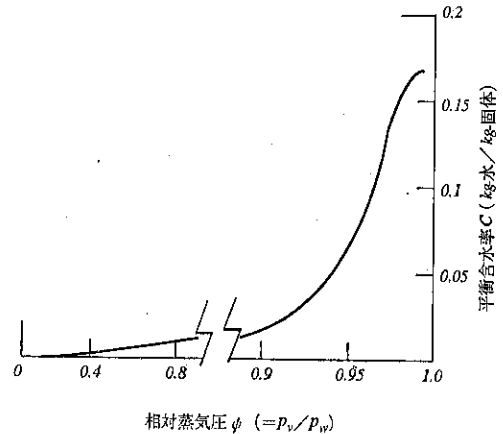


Fig. 75 木節粘土平衡吸着曲線 (303K)

がこの含水率になるまでは毛管水の脱水が行われて定率期間が継続し、以後表面から内部にむけて脱着が次第に進行する。Fig. 70 の含水率分布曲線を上述に従い、また Fig. 71 を参照して模式図化すると Fig. 76 のように考えられる。オスモティック水の脱水期間 [a] がその下限値  $w'_c = 0.17$  で終わった後、粒子間の空隙の毛管水で水の飽和蒸気圧を持つ 50nm 以上の孔径に保有される水の乾燥期間がはじまり材料表面含水率  $C_s$  が吸着飽和含水率  $C_{co}^* = 0.08$  まで継続する。この (b)(i) 期間を含め定率

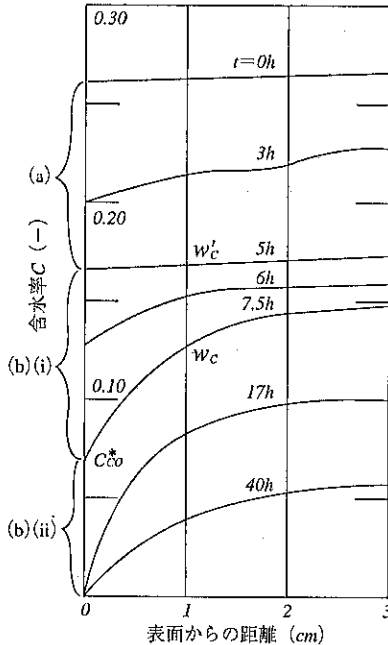


Fig. 76 Fig. 70 の水分分布曲線の乾燥機構を考慮した模式図

$C_{eo}^*$ : 吸着水飽和含水率 ( $\approx 0.08$ )

$W_c'$ : オスモティック水限界値 ( $\approx 0.17$ )

$W_c$ : 限界含水率 ( $\approx 0.13$ )

乾燥速度期間が限界含水率  $w_c = 0.13$  まで継続する。このあと減率乾燥速度期間の (b)(ii) 期間に移行して内部の毛管水の移行と吸着水の脱着が同時に進行し、全含水率が  $C_{eo}^*$  以下になると脱着のみとなって乾燥速度は極めて小さくなる。(a)と (b)(i) の期間および (b)(ii) の期間で全含水率が  $C_{eo}^*$  以下の場合には既に述べたように解析されるが、(b)(ii) 期間で毛管水の移動と吸着水の脱着の同時移動の起こる期間の解析は今後に残された課題である。

## IV. 乾燥機構解析への我々の方法論

### 1. 乾燥工学

乾燥工学とは水分を含む材料に熱を与えて材料内の水分を気化蒸発させて固体製品をえる操作で、水の相変換を伴う熱と物質の同時移動を扱う分離操作の一つである。より一般的に申せば固相を含む多相系における移動現象論とその操作と定義される。

### 2. 乾燥基礎方程式

○物質と運動量の移動について

$$\rho_w \epsilon_i \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\partial J_w}{\partial x} - \frac{\partial J_v}{\partial x} - \frac{\epsilon_i (1 - \varphi)}{RT} \frac{\partial p_v}{\partial t} = 0 \quad (D-1)$$

第1項は水分の減少速度 ( $\rho_w$ : 水の密度,  $\epsilon_i$ : 全空隙,  $\varphi$ : 空隙飽和度)。第2項は水および水分子の移動流束, 第3項は蒸気の拡散と流れの流束。第4項は空隙内の水蒸気の増加速度で0としてよい。

○熱移動について

$$-c_s \rho_s \frac{\partial T_m}{\partial t} - \lambda_s \frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} + \gamma \left\{ \frac{-\partial J_v}{\partial x} + \frac{\epsilon_i (1 - \varphi)}{RT} \frac{\partial p_v}{\partial x} \right\} + q = 0 \quad (D-2)$$

第1項は材料加熱速度 ( $c_s$ : 固体比熱,  $T_m$ : 材料温度,  $\rho_s$ : 固体密度)。第2項は熱伝導速度 ( $\lambda_s$ : 有効熱伝導度)。第3項は内部蒸発に要する熱量 ( $\gamma$ : 発熱潜熱) で { } 内第2項は0としてよい。第4項は内部発熱のある場合の発熱速度である。

この2式を「乾燥基礎方程式」とよび、機構の解析はこの2式を連立させて適切な初期および境界条件をいれて数値解法により解くことである。

### 3. 乾燥程方式

乾燥は目的として材料内水分の場所および時間的変化を求めることにあるから、式 (D-1) の第2項における水および水分子の移動流束の和  $J_w = J_l + J_s$ 。さらには第3項の水蒸気の拡散および全圧勾配による移動流束  $J_v$  については既に III.1. (1), (2) 乾燥過程の解析と乾燥方程式による表現さらに重ねて、III.2., 2.7. 乾燥機構解析と乾燥実験によるモデルの検証で詳述したところであるが、それぞれの流束について

$$J_i = -\rho_i D_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad (I)(II)(III)$$

の表現をとり、全移動流束  $J_i$  は

$$J_i = -\rho_i D_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad (IV)$$

$$D_i = D_e + D_s + D_l = D_e + D_w \quad (VI)$$

とし、さらに材料内水分分布の時間的変化については、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (VII)$$

の諸式を適切な初期および境界条件で数値解法により求める。これらの諸式を「乾燥方程式」と呼び物質移動の基礎式として用いる。

### 4. 固体構造モデルと有効移動係数

乾燥方程式をとくためには空隙を有する固体の構造ならびにその含水モデルと材料内の水と水蒸気のそれぞれの移動ポテンシャル勾配による移動流束  $J$  を求める式

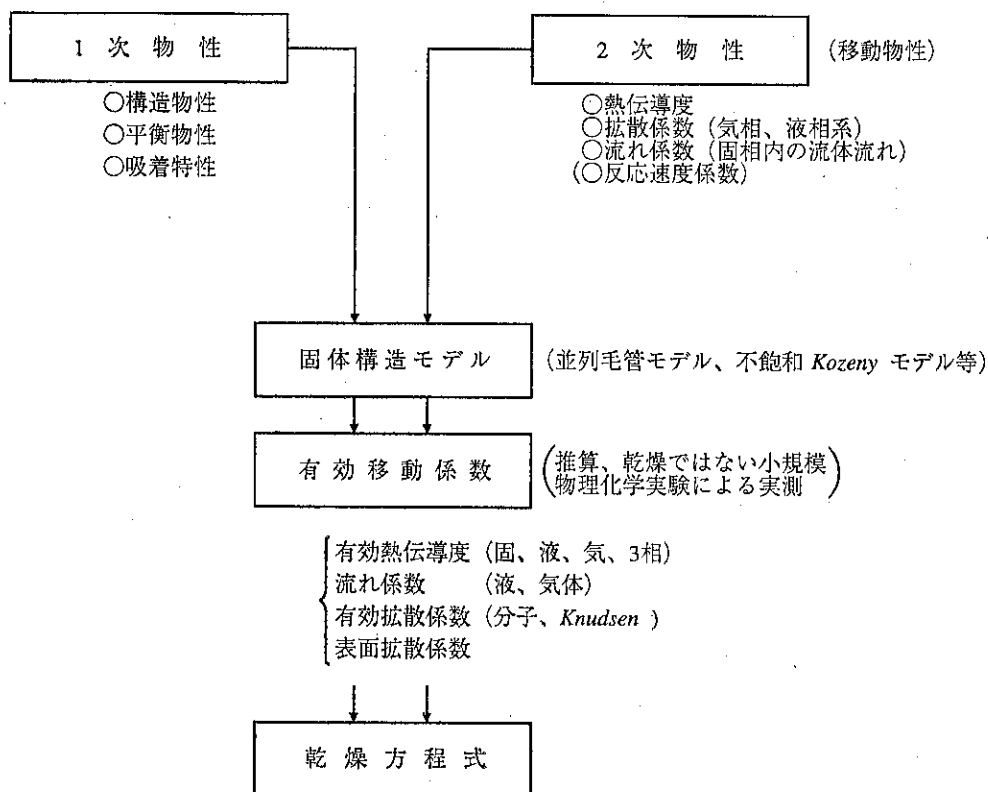


Table 7 固体構造モデルと有効移動係数の乾燥方程式への導入手順

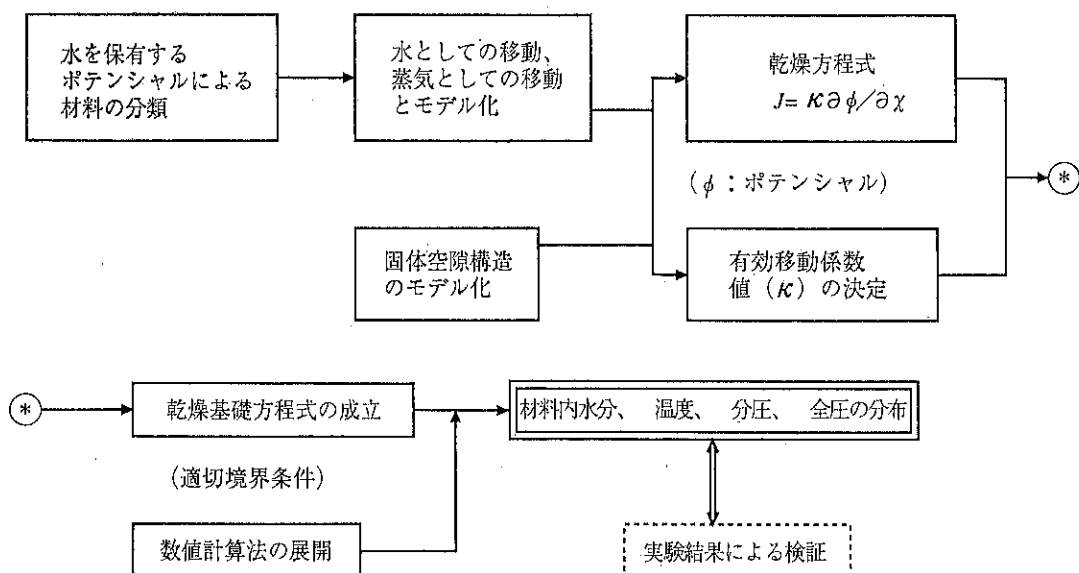


Table 8 乾燥機構解析の手法と実験結果による検証

がたてられる。これらの式中有効移動係数  $D_i$  従って  $D_i$  の決定が最も大切である。 $D_i$  を乾燥の実験から求めたのではその材料、その実験条件での見掛けの値しかえられない。移動係数としての一般化を行い、可能な限り従来の研究の結果により推算を行わねばならない、それが不可能な場合例えばある材料の屈曲係数の正確な値を求めるには、出来る限り小規模な物理化学実験手法を考案して実験すべきであり我々は全力をあげてこれと取り組み、一般化された有効移動係数を乾燥の実験によらずに求めた。

湿り材料の有効熱伝導度  $\lambda_e$  の推算に関して本文では述べなかったが、岡崎らならびに山崎らは各種形状材料充填層<sup>63,64)</sup>および毛管多孔性材料<sup>65)</sup>を対象としてすぐれたモデルによる計算法を提出した。 $\lambda_e$  は水の空隙飽和度20%近くまでは急激に増加し、それ以上飽和までは直線的に緩やかに増加する。

有効移動係数を乾燥方程式に導入する経過を Table 7 に示す。

## 5. 乾燥基礎方程式の解と実験による検証

正確な乾燥実験を基本において、その材料の構造ならびにその含水モデルと水と水蒸気の移動ポテンシャルに基づく移動モデルを定める。有効移動係数は前項に従って求めて、乾燥基礎方程式に適切な初期、境界条件をいれて数値解を求め、材料内の水分、蒸気圧、全圧および材料温度の分布さらには乾燥収縮について推算値を求める。これを乾燥実験と対照してその精度を検証することとする。この経過を Table 8 に示した。

## 引用文献

- 40) Brunauer S., P. H. Emmett and E. Teller: J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938)
- 41) Dollimore D. and G. R. Heal: J. Appl. Chem. **14**, 109 (1964)
- 42) 近藤精一, 石川達雄, 安藤郁夫:「吸着の科学」 p. 66 (1991) 丸善
- 43) Okazaki M., H. Tamon and R. Toei: AIChE J. **27**, 262 (1981)
- 44) Gilliland E. R., R. F. Bandour and J. L. Russel: AIChE J. **4**, 90 (1958)
- 45) Shindo Y., T. Hakuta, H. Yoshitome and H. Inoue: J. Chem. Eng. Japan **16**, 120 (1983)
- 46) Higashi K., H. Itoh and J. Oishi: J. Japan Atomic Energy Asso. **5**, 846(1963)
- 47) Okazaki M., H. Tamon and R. Toei: AIChE J. **27**, 262 (1981)
- 48) 岡崎守男: 粉体工学会誌 **24** (6), 49 (1987)
- 49) Tamon H., M. Okazaki and R. Toei: AIChE J. **31**, 1226 (1985)
- 50) Asaeda M., S. Yoneda and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan **7**, 93 (1974)
- 51) Tamon H., M. Okazaki and R. Toei: AIChE J. **27**, 271 (1981)
- 52) Carman P. C. and F. A. Raal: Proc. Roy. Soc. **201 A** 59 (1951)
- 53) Okazaki M., H. Tamon and R. Toei: AIChE J. **27** 262 (1981)
- 54) Okazaki M., H. Tamon, T. Hyodo and R. Toei: AIChE J. **27** 1035 (1981)
- 55) Toei R., H. Imakoma, H. Tamon and M. Okazaki: J. Chem. Eng. Japan **16** 364(1983)
- 56) Crank J.: "The Mathematics of Diffusion" p. 56 2nd ed. Clarendon Press Oxford (1975)
- 57) Krischer O. und W. Kast: "Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik" (Dritten Auflage) s. 328 Springer Verlag (1978)
- 58) 小針正夫, 清水幸夫, 遠藤美保子, 稻積彦二: 化学工学論文集8: (4) 521 (1982)
- 59) Toei R., H. Imakoma, H. Tamon and M. Okazaki: J. Chem. Eng. Japan **16**, 431 (1983)
- 60) Imakoma H., Okazaki and R. Toei: "Advances in Drying volume 5" Chapt. 5 p. 77 edited by A. S. Mujumdar Hemisphere Publishing Corp. (1992)
- 61) 亀井三郎, 塩見四郎: 工業化学雑誌 第473号, 565 (昭12), J. Soc. Chem. Ind. Japan **40**, (7) 257 (1937)
- 62) Newitt, D. M. and M. Coleman: Trans. Inst. Chem. Engrs. (London) **30**, 28 (1952)
- 63) Okazaki M., I. Ito. and R. Toei: AIChE Sympo. Series No. 163, vol. 73, 164 (1977)
- 64) Okazaki, M., T. Yamasaki, S. Gotoh and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan **14**, 183 (1981)
- 65) Okazaki, M., T. Yamasaki, T. Ninomiya, H. Nakauchi and R. Toei: Heat Transfer 1982 (Proceedings of The Seventh Internl. Heat Transf. Conf.) vol. 6, 93 (1982)

## ここまでの粉粒体シミュレーション

——アニメーションで見る粉粒体流動現象——

辻 裕\*  
Yutaka Tsuji

### 1. ま え が き

材料強度や熱や流体の運動を計算機シミュレーションによって予測し、装置の設計を行うことは広く普及してきた。またそのためのソフトは、雑誌などの広告でしばしば見受けられるように、世の中に氾濫している。固体や流体のシミュレーションが成熟の域に達したことを受け、数値シミュレーションの関心が粉粒体に向けられてきたことは、粉体工業にとっては歓迎すべきことである。いうまでもなく粉粒体が絡む分野は広く、シミュレーションの応用の場合は粉粒体を対象とすることで一層大きな広がりを持つ。粒子が希薄な分散状態にある場合には昔から数値計算は盛んであったが、粒子が接触状態にあるような高濃度の粉粒体の流動現象に対してもシミュレーションが可能となってきたことでその実用性に目が向けられているのである。コンピュータの計算結果に基づいて設計や開発を進めることは粉体技術者にとっては今のところ夢のような話であるが、シミュレーションの技術が進歩すれば粉粒体ハンドリング技術が大きく変わることも考えられる。

### 2. 連続体モデルか離散粒子モデルか

おなじみの分類によれば<sup>1)</sup>、一般に粉粒体流動の計算法は連続体モデル法と離散粒子法に別れる。連続体モデル法は粉粒体の集まりを流体と同じく連続体と見なすものである。連続体モデル法では高度に進歩した流体の数値計算の財産を利用できることが魅力である。しかし連続体モデル法では、応力・歪の構成方程式の設定が最も重要な問題であり、一般性のある式が得られないのが欠点である。構成方程式の中の係数を導くために結局は実

験を必要とし、計算機シミュレーションの本来の価値が失われる。

離散粒子法は個々の粒子を追跡するものである。考え方も式も単純で、数値計算に向いている。しかし粒子数が増えるに従い、膨大なメモリを必要とすることが欠点である。離散粒子法の一つである DSMC 法は粒子の数を減らすために工夫されたが、その使用は分散流に限られている。幸い計算機の進歩は今だに天井が見えない状況で、この動向は離散粒子法に有利に働いている。

### 3. 衝突問題

衝突によって粒子は運動エネルギーを消耗し、管内流ではそれが付加的な圧力損失の原因となる。このように衝突は固体粒子を含む混相流の現象を支配する重要因子であるにもかかわらず、連続体モデル法では間接的な方法でしか考慮することができない。粒子の軌跡を逐次追跡する離散粒子法ではいよいよなしく衝突問題に直面させられる。反発係数や摩擦係数を既知として与えることができる場合、衝突現象は初等の力学で扱える。ただし粒子と壁面の衝突では、反発の不規則性を考慮に入れないと非現実的な結果に陥る。水平管内で粒子が下壁面に留まらないためのメカニズムとして、回転揚力や速度せん断による揚力、流体の乱れなど種々の流体力学的な力が考慮されることがある。このような力が存在するのは確かであり、特に小さい粒子に対しては乱れの影響は決定的である。このような力が存在するのは確かであるが、大きな粒子が管内で飛行状態を維持できるのは反発の際の不規則性によって壁から飛び上がるからなのである。不規則反発に関しては種々のモデルが提案されている<sup>2)</sup>。

粉体の流れの数値シミュレーションで粒子間衝突が扱われたのは、比較的最近である<sup>3)~9)</sup>。粒子間衝突の計算を行う場合、衝突の判定を効率よく行うことが重要と

\* 大阪大学工学部産業機械工学科  
(〒565 大阪府吹田市山田丘2の1)  
Tel. (06) 877-5111

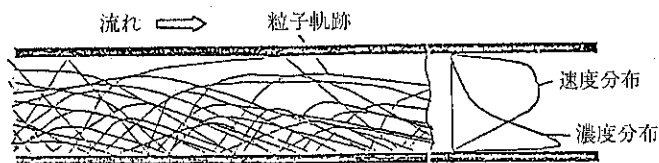


Fig. 1 水平管内を飛翔する固体粒子

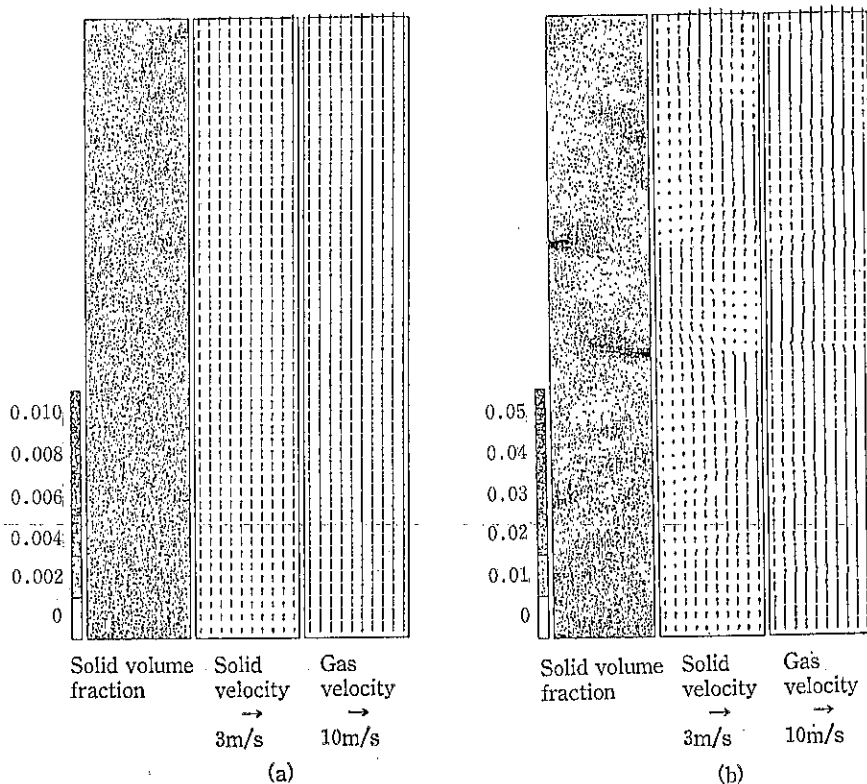


Fig. 2 鉛直流路内固気二相流<sup>(9)</sup>

空気（空筒）速度 = 5 m/s

流路幅 = 8 cm, 流路長 = 2 m (流路は縦方向に圧縮されて図示)

粒径 = 0.5mm, 密度 = 2700kg/m<sup>3</sup>

(a)は、粒子供給量 = 5 kg/ms の場合で、粒子はほぼ均一に分散している。(b)は、粒子供給量 = 25kg/ms の場合で、粒子間衝突の影響が(a)に比べ大きい。粒子濃度分布の不均一が成長し壁面近くで濃度の大きなクラスターが形成される。気流の流れ場は粒子の濃度むらの影響を大きく受け、クラスターおよびクラスター後流での気流速度が小さくなっている。それに応じてクラスターでの粒子速度も低下する。低速のクラスターに下からの粒子が衝突しクラスターが成長するなど、これまで実験でしか観察されなかった現象が、数値シミュレーションで見れることは興味深い。

なってくる。単純に個々の粒子の軌跡から衝突を判定しようとするれば、膨大な計算時間を要する。そのため、気体力学のシミュレーションで用いられる分離の方法を採用する必要がある。この方法は粒子の軌跡計算と衝突判別を分離するもので、これによって計算負荷がかなり軽

減される。さらに、衝突確率を導入する DSMC 法では計算に必要な粒子数を大幅に減らすことができる。DSMC 法は、循環流動層のように粒子は分散しているがその濃度が高い場合などに有効である。Fig. 2 に DSMC 法による最近の計算例を示す。

#### 4. 高濃度粒子流

粒子流の実例は幅広い分野において見られる。容器から排出される粉粒体の流れは粉体工業でおなじみである。混合などの単位操作においても粒子流を見ることができる。さらに土石流、雪崩などの自然界の現象も粒子流に属する。通常環境では粒子間には気体または液体が存在するので、一般に計算に当たっては流体も考慮にいれなければならない。ただし粒子が密になれば、流体力の影響よりも粒子同士の摩擦や衝突の影響が現象の支配因子となる。そのような場合、流体を無視することができる。

粉体流動現象では厳密な基礎方程式が確立されていないという見方が一般になされているが、これは連続体モデルの立場を取るからである。先にも述べたが連続体と見なされた粒子群の構成方程式の誘導は困難である。しかし粉体流動の中の一つ一つの粒子に着目する離散粒子法の立場に立てば、そこは初等的なニュートンの運動方程式だけで支配されている世界である。粉体流動を巨視的に見ると複雑に見えるが、一番基本となる要素、つまり1個の粒子に注目すると、単に周りの粒子と接触して力を及ぼしあっているだけであり、接触そのものの力学的方程式は単純である。複雑なのは一つの粒子が周りの多くと接触し、それが時々刻々と変化することなのである。そこで計算機の記憶容量と計算時間を問題としなければ、単純な方程式系を用い、1つ1つの粒子の運動の積み重ねから粒子の集合、つまりバルクとしての粉粒体の挙動を知ることができるはずである。

まさにこの方法が計算機の能力の増大によって可能になっているのである。これは、個々の分子の運動から連続体としての流体の性質を導くことと同じである。分子の場合と異なり粒子間の摩擦や非弾性衝突を考慮しなければならないが、考え方そのものは単純明解である。

#### 5. 接触力のモデリング

粉体流の中では、個々の粒子が互いに押し合いへし合いしている。ここで粒子間の接触力をどのように与えるかが問題である。2つの粒子が押し合えば変形する。通常の固体粒子ではその変形量はきわめてわずかであるが、厳密には変形している。固体粒子は弾性を有しているので、押し合っている粒子間には変位に比例する復元力が生じる。ここで粒子の変形を考えるかわりに、剛体粒子と剛体粒子の間に弾性スプリングが存在すると考えてもよい。弾性スプリングのパネ定数は、粒子の物性値であるヤング率から算定することが可能である。弾性スプリングのみでは、エネルギーの消耗がないので、粘性

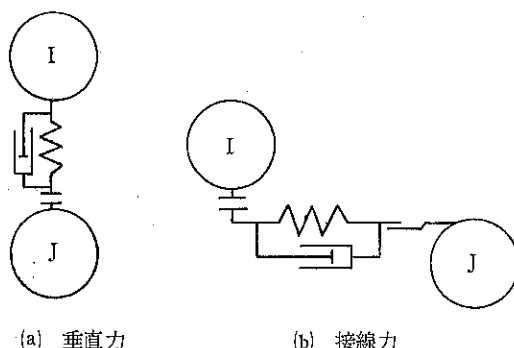


Fig. 3 接触力のモデル力

減衰や摩擦力に相当するダッシュポットや摩擦スライダが粒子間に存在するとしてモデルが考えられる<sup>10)</sup>。ダッシュポットの粘性減衰係数は、粒子の反発係数から算定でき<sup>11)</sup>、スライダの摩擦係数は、粒子層のせん断試験から得られる。従ってこのモデリングで登場する定数はすべて物性値またはそれに近いものであり、実験との比較から調整されるいわゆる経験定数とは異なる。

接触力を以上のようにモデル化した後、個々の粒子の運動方程式がたてられるが、一般に1つの粒子は複数の周囲の粒子と接触しているので、それらの粒子からの寄与を全て考慮しなければならない。また外力として接触力の他に流体から受ける力、重力による力などが考慮される。運動方程式は適当な時間刻みごとに数値的に積分される。粒子が受ける外力がわかれば運動方程式によって変位が求まり、その変位に基づいて新たに外力が与えられる。この繰り返しのよって計算が時間的に進行される。

ここでは、弾性反発力と粘性減衰力のみを考慮する場合のモデルを説明したが、それらにとらわれることは全くない。素過程として他の要因が必要であれば、それを基礎方程式に組み込むだけであり、スプリング、ダッシュポット、スライダのみのモデリングを一般化してはならない。

#### 6. 粒子流における流体の計算

粉粒体の流動現象では流体力が重要な役割をはたす場合は少なくない。流動層、噴流層、空気輸送などがその例である。この場合、流体の計算をいかに行うかが問題となるが、流体の運動は、一般に連続の式と運動方程式によって決定される。粒子の隙間を流れる流体の運動を考えるのが、最も厳密であるが、それは必ずしも必要でない。例えば充填状態にある粒子群の運動を求めるには、流体に関しては圧力損失に基づく1次元的な扱いで十分である。個々の粒子に働く流体力は圧力損失から計

算できる。粒子が空間内で浮いている場合、いわゆる流体抵抗式から粒子に働く流体力が与えられる。噴流層や流動層の場合には、2次元または3次元の扱いを必要となる。ただし、粒子間の隙間の局所的な流れでなく、局所平均化された流体運動を考える方法が適用できることが最近の研究でわかってきた<sup>20)</sup>。一般に粒子は流体の影響を受けて運動するが、流体もまた粒子の影響を受ける。この相互作用を考慮すると計算が一層複雑になるが、場合によっては避けられない。

## 7. 粒子流のシミュレーションの例

5節のモデリングはもともと土や岩石の運動解析の手段として提案されたものであるから、その分野での応用から始まった。そこでは実際の地形データを入力して土石流や雪崩が計算されている。粉体工業への具体的な適用例としては、容器から排出される粉粒体の流れ<sup>13),14)</sup>、粉体成形時の粒子の挙動予測<sup>15),16),17)</sup>、粉体層のせん断崩壊過程<sup>18)</sup>、ボールミル内のボールの運動<sup>19),20)</sup>などが挙げられる。

筆者のグループでもまた、離散粒子法による数値シミュレーションの威力を示すため、種々様々な粒子流を計算し結果を示してきた。例えば、円筒容器内や矩形容器内での粒子の混合、容器からの粒子の排出、高濃度プラ

グ輸送、噴流層などである。特に輸送や流動層、噴流層では、粒子に働く力として重力や外から境界に加えられる力の他に流体力が大きな役割を果たす。流体力を計算に組み込んだ点が我々の研究の特色であるが、粒子の相互作用に関しては他の場合と同一の方法に基づいている。これらの一見全く異なった粉粒体流動が同一の方法で計算されることは注目される。離散粒子法にとって見れば、種々様々な粉粒体流動は、計算の境界条件と外力の表式が異なるだけで本質的な差はないのである。従来、このような種々の流動現象ごとに専門分野が形成されていたが、将来にはこれらの専門分野の枠組は粒子のダイナミクスに限れば意味を持たなくなるであろう。

筆者らは空気輸送に関しては多少の経験があるものの、流動層や噴流層に関しては全くの門外漢である。そのため実際の現象がどうなるのか皆目わからずに計算を先に行い、結果がでた後で実験で確認したり、その分野の専門家に尋ねている有様である。計算結果がこのような形で評価されることはむしろ好ましいと思っている。我々はまた数値計算結果からアニメーション・ビデオを製作しているが、それを見れば粒子のダイナミックな動きが一層明瞭に観察される。Fig. 4 から Fig. 9 にアニメーションとしても作られている我々の計算例の一部を示す。

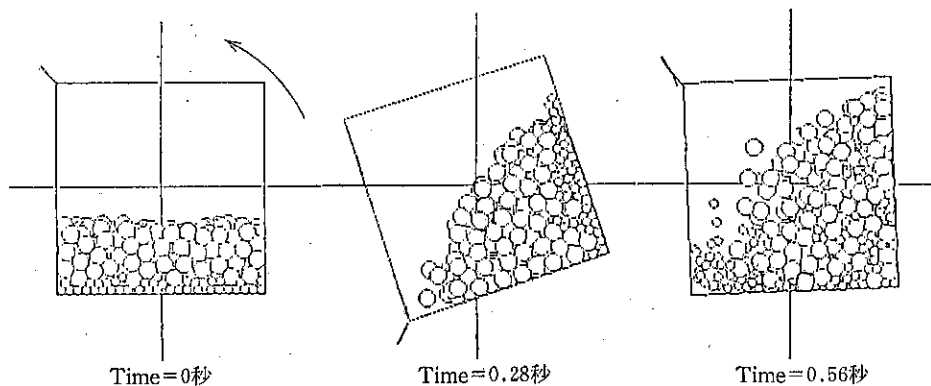


Fig. 4. 矩形容器内での粒子の混合<sup>21)</sup>

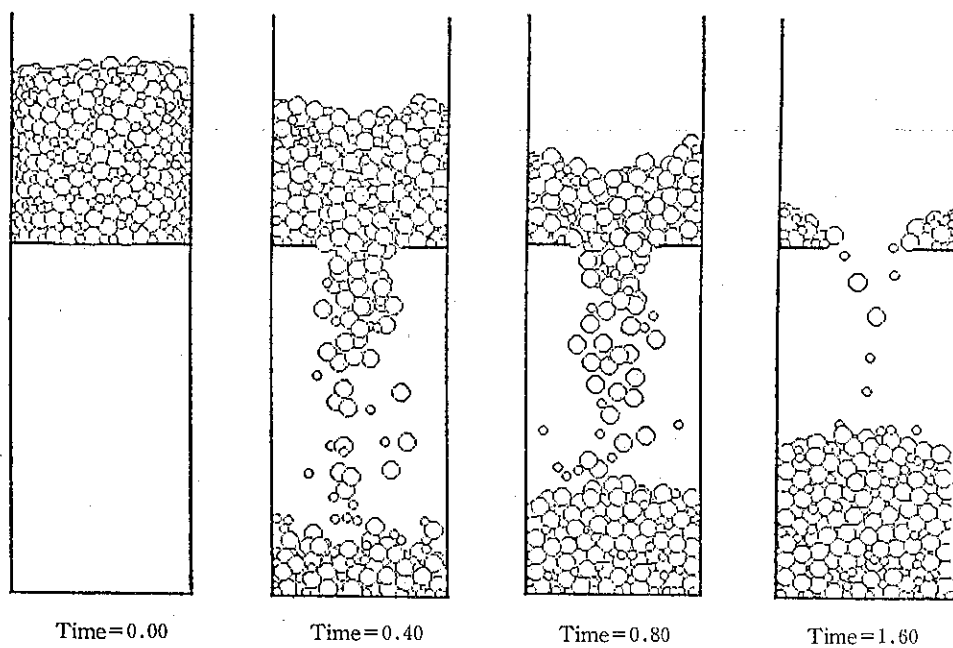
容器1辺=50mm, 奥行き=25mm

粒子(大): 粒径=4 mm, 個数=300, 密度=2700kg/m<sup>3</sup>

粒子(小): 粒径=2 mm, 個数=200, 密度=2700kg/m<sup>3</sup>

回転数=約120 RPM

初期状態では小さな粒子が底部、大きな粒子は上部にある。容器が矢印の方向に回転し始めることによって、粒子が混合する。



**Fig. 5** 円筒容器内からの粒子の排出<sup>22)</sup> (中央断面図)

容器の内径=40mm, 穴の直径=20mm

粒子(大) : 粒径 = 4 mm, 個数 = 950, 密度 = 2700kg/m<sup>3</sup>

粒子(小) : 粒径 = 2 mm, 個数 = 950, 密度 = 2700kg/m<sup>3</sup>

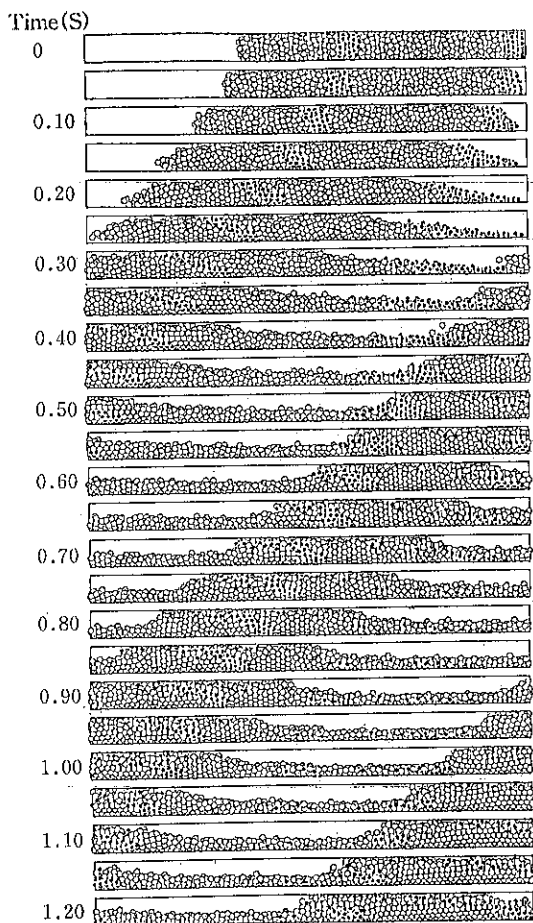


Fig. 6 水平管内プラグ輸送 (定常部)<sup>11)</sup>

管内径=50mm,

粒径=10mm, 密度=1000kg/m<sup>3</sup>

空気 (空筒) 速度=2.4m/s

空気は図中の水平管の右端から左方向に与えられている。個々の粒子運動を見やすくするため、図中の一部の粒子は黒く塗られている。波動状の運動や、管底に堆積粒子群を残しながら一部の粒子群が管断面を塞ぎ進行する様子は実際の観察結果にきわめて近い。

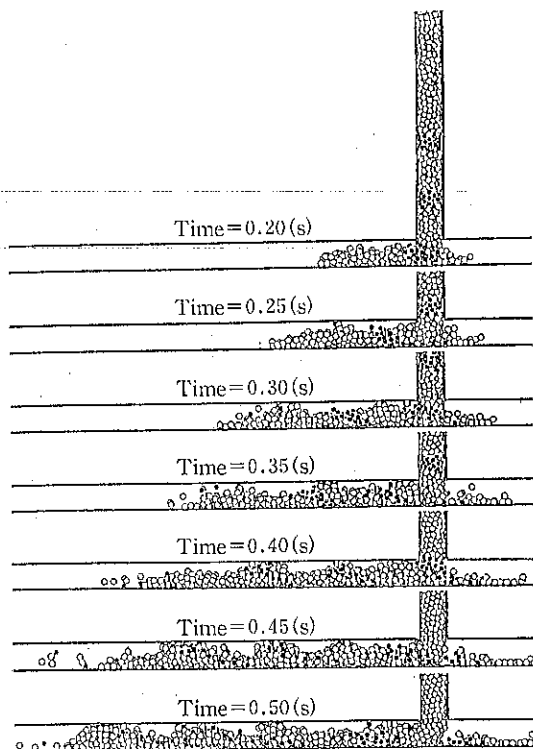
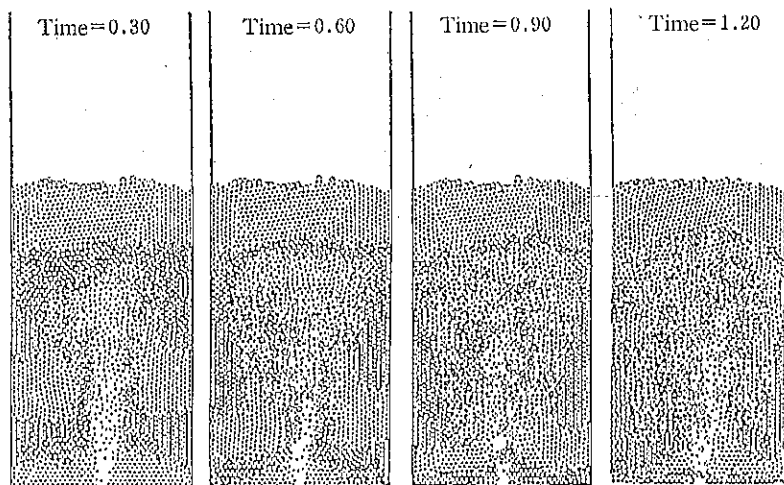
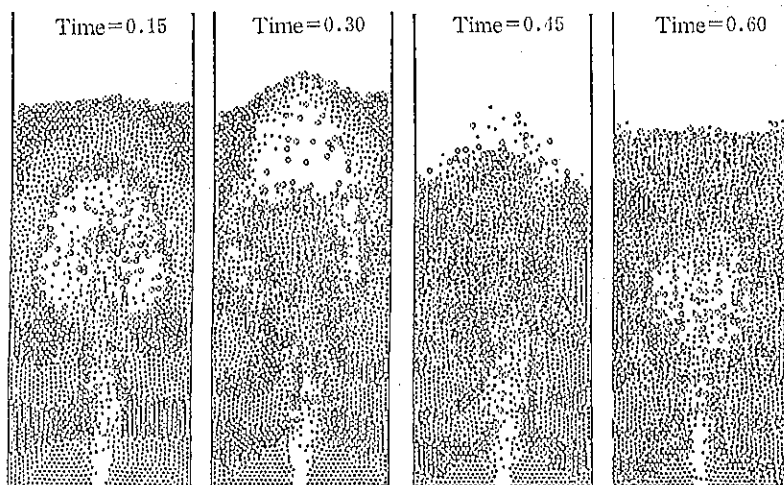


Fig. 7 水平管内プラグ輸送 (供給部)<sup>23)</sup>

鉛直管内に積み上げられた粒子が水平管内でプラグを形成し始める過程を示す計算結果である。



(a)  $U=2.0\text{m/s}$



(b)  $U=2.6\text{m/s}$

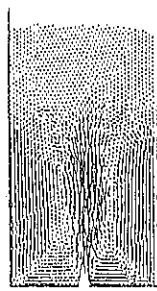
**Fig. 8** 噴流層<sup>12)</sup>

容器の幅=150mm, ノズルの幅=10mm

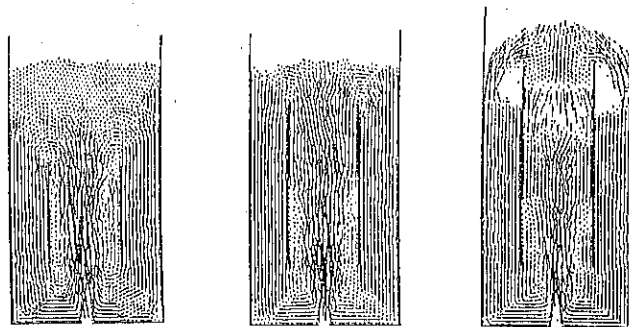
粒径=4 mm, 個数=2400, 密度=2700kg/m<sup>3</sup>

$U$ : 容器内の空気(空筒)速度

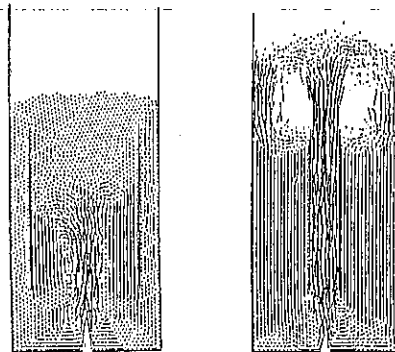
容器底部の中央にあるノズルから空気が吹き込まれている。粒子が循環したり、バブルが形成される様子、さらにスラッグの発生などは、同じ条件で行った2次元流動層の観察とほぼ同様である。



(a)



(b)



(c)

**Fig.9** 噴流層（仕切り板のある場合）<sup>24)</sup>

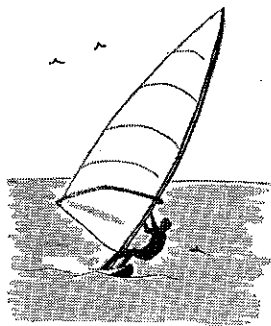
**Fig.8** と同じ容器内に仕切り板を挿入した場合を示す。粒子の運動は粒子速度ベクトルで表されている。容器の内の空気（空筒）速度を  $2\text{ m/s}$  に固定し、仕切り板の長さや幅を種々に変えた場合を比較する。(a)は **Fig.8** と同じで、仕切り板がない場合、(b)は仕切り板の長さを変えた場合、(c)は幅を変えた場合である。プログラムを完成すれば、このように条件を自由に変化させるのが容易であり、これは数値シミュレーションの大きな利点である。

## 8. む す び

本稿での引用文献は主に国内の粉体関連の研究者のものを挙げているが、これは国内の研究が多いということではない。むしろ逆で、わが国の粉粒体関連の学協会では数値シミュレーションは一部の研究者の興味を引いているのみで、一般にこれまでは関心が低かった。この種の研究の海外の文献や地球物理などの他分野の文献を紹介するには機会を改める必要があると思われる。空気輸送研究に関する富田<sup>25)</sup>の最近の総説は本稿に関連して参考になるので、引用文献として加える。

### 文 献

- 1) 辻：第5回混相流シンポジウム，p. 23 (1986)
- 2) 沈ほか：機論 55-516，p. 2293 (1989)
- 3) 富田ほか：機論 52-474，p. 790 (1986)
- 4) 田代ほか：機論 56-526，p. 1611 (1990)
- 5) 田代ほか：機論 56-526，p. 1615 (1990)
- 6) Kitron, A. et al. : Int. J. Multiphase Flow 16-1, p. 1 (1990)
- 7) 田中ほか：機論 56-531，p. 3210 (1990)
- 8) Tanaka, T. et al. : Proc. Multiphase Flows 91 Tsukuba, Vol. 2, p. 439 (1991)
- 9) 米村ほか：日本機械学会 第 69 期 通常総会講演論文集, No. 920-17, p. 28 (1992)
- 10) Cundall, P. A. et al. : Geotechnique, 29, p. 47 (1979)
- 11) 田中ほか：機論 57-534, p. 456 (1991)
- 12) 川口ほか：機論 58-551, p. 319 (1992)
- 13) 吉田：粉体工学会誌, Vol. 29, No. 4, p. 261 (1992)
- 14) 木山ほか：土木学会論文報告集, 333, p. 137 (1983)
- 15) 島ほか：日本機械学会講演論文集, p. 99 (1991)
- 16) 相沢：日本機械学会講演論文集, p. 102 (1991)
- 17) 田村ほか：日本機械学会講演論文集, p. 105 (1991)
- 18) 日高ら：粉体工学会誌, 26, p. 77 (1989)
- 19) 橋本ほか：粉砕, No. 36, p. 4 (1992)
- 20) 横山ほか：化学工学論文集, 17-5, p. 1026 (1991)
- 21) 平沢ほか：日本機械学会関西学生会平成3年度卒業研究発表講演会前刷, p. 76 (1992)
- 22) 細田ほか：粉体工学会1992年度春期研究発表会講演要旨集, p. 119 (1992)
- 23) 井田ほか：日本機械学会講演論文集 No. 924-2, p. 155 (1992)
- 24) 西ほか：粉体工学会1992年度春期研究発表会講演要旨集, p. 129 (1992)
- 25) 富田：粉砕, No. 36, p. 81 (1992)



## 集塵における計算機シミュレーションの応用

吉田 英人\*  
Hidito Yoshida

### 1. 緒 言

微粒子を対象とした分級及び粉砕操作は粉体を扱う工業プロセスで重要です。近年、粉体の付加価値を高めるため微粉でかつ粒径分布が制御されたものを要求する傾向が強くなっています。

本報では分級機として広く実用化されているサイクロンを対象とし、内部における気流及び粒子の運動の電算機による3次元解析結果について、筆者の最近の研究結果を解説する。

サイクロンは構造が簡単で、安価に設置できるため、固・気及び固・液分離装置として広く実用化されています。サイクロンの分離径は、一般に数 $\mu\text{m}$ といわれていた。しかしながら近年、粒度測定技術が急激に向上したこと及びサイクロンの各部装置寸法の改良等により、従来不可能とされていたサブミクロン領域の分級がかなり精度よく行なわれる様になってきました。井伊谷ら<sup>4)</sup>は装置寸法を適当に選定すれば、サイクロンの50%分離径

が約 $0.4\mu\text{m}$ 程度にまでも小さくなることを実験により確かめています。しかしながらサイクロンの各部最適形状の決定に際しては、操作変量が多いため依然として経験的に決められているのが現状であります。

ここでは従来試みられていなかった、サイクロン内部の流動及び微粒子の挙動に関して、電算機により3次元解析を行なうと共に、単分散及び多分散粒子を利用して部分分離効率を実測し数値解析結果と比較検討し若干の知見を得たので報告致します<sup>10,11)</sup>。

### 2. サイクロン実験装置

試験粒子として単分散ラテックス ( $D_p=0.33\sim 2.95\mu\text{m}$ )を用いた場合の実験装置をFig. 1に示す。サイクロンの各部寸法は最近の報文<sup>2,3)</sup>の実験で分級性能が良かった形状を基にして決定したものであり、粗粉捕集箱入口径が出口管径よりも大きい点が特徴である。部分分離効率を求めるに際して、サイクロン入口、出口部で気流をサンプリングし、光散乱濃度計を用いると共に、

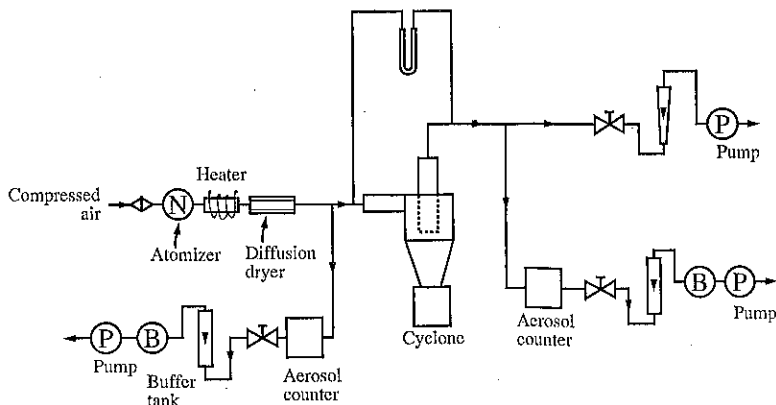


Fig. 1 Experimental apparatus for Latex aerosol

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

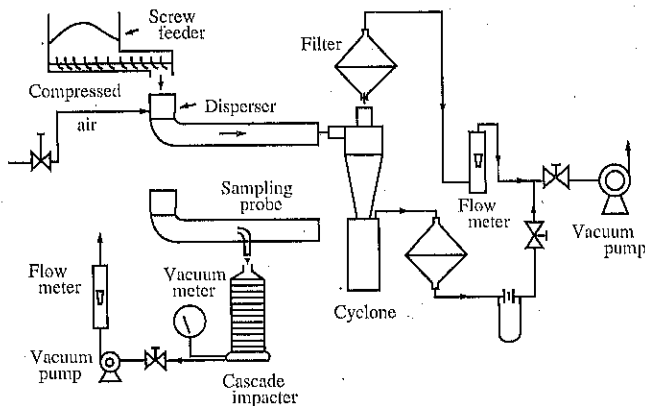


Fig. 2 Experimental apparatus for fine Kanto Loam (JIS, No. 11)

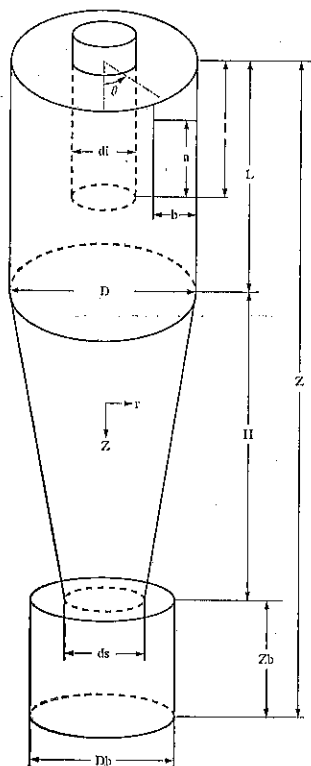


Fig. 3 Cyclone with tangential gas inlet and notations of each dimensions

フィルター上の粒子を計数することにより決定した。

試験粒子として実用粉塵、関東ローム (JIS No. 11,  $\bar{D}_p = 1.8 \mu\text{m}$ ) を用いた場合の実験装置を Fig. 2 に示す。部分分離効率、粗粉捕集箱及び細粒側フィルタ部の粒子重量を測定し、かつ粒度を遠心沈降式粒度測定装置 (島津, SA-CP 3) を用いて計測することにより求めた。なお粒子の分散性を良くするためリングノズル式分散機<sup>9)</sup>を用いた。

Fig. 3 はサイクロン各部寸法を記号表示したものであり、Table 1 にサイクロン内径に対する比率で各寸法を示した。タイプ④は本報で使用したサイクロンであり内径は 40mm である<sup>2)</sup>。参考までに示したタイプ⑥は、標準型サイクロンの場合である。

### 3. 数値解析について

サイクロン内部における流動の数値解析において、従来の報告は軸対称を仮定して解析されているが、この仮定を用いると部分分離効率が正しく推定できない<sup>1,9)</sup>。本報では Navier-Stokes 式を圧力～速度法を用いて電算機により数値解析した。演算時間及び費用等を節約するため、定常法及び非定常法を交互に利用して収束解を得た。

サイクロンの円錐部壁面は傾斜しているため、物体適合座標系<sup>7)</sup>を用いた。この理由は傾斜壁面を階段状の境

Table 1 Cyclone dimensions of two types

| Type | $\frac{a}{D}$ | $\frac{b}{D}$ | $\frac{d_i}{D}$ | $\frac{d_s}{D}$ | $\frac{D_b}{D}$ | $\frac{H}{D}$ | $\frac{L}{D}$ | $\frac{1}{D}$ | $\frac{Z}{D}$ | $\frac{Z_b}{D}$ | D mm |
|------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|------|
| A    | 0.38          | 0.16          | 0.40            | 0.45            | 1.07            | 2.73          | 1.33          | 1.58          | 6.57          | 2.50            | 40   |
| B    | 0.60          | 0.20          | 0.50            | 0.40            | 1.0             | 2.0           | 1.0           | 0.85          | 4.0           | 1.0             |      |

界で近似すると、壁近傍の流速分布を正しく推定できないためである。対流項と拡散項の評価法として、風上差分と中心差分の両者を考慮してある。Patanker<sup>5)</sup>の提案した指数則を用いた。速度場を求めるに際し、以下の条件で計算した。

①直接法による計算 ( $Re=3000, 5000, 10000$ )

②乱流計算 ( $k-\epsilon$  model)<sup>6)</sup>

Table 2 は直接法による計算に利用した Navier-Stokes 式及び粒子の運動方程式を示してある。また Table 3 に乱流計算に用いた基礎式を示す。なお壁近傍の乱流エネルギー及び粘性消散率を求めるには、壁関数による近似式を用いた。

Fig. 4 はサイクロンを上部から見た場合のもので、円周角  $\theta=45\sim 90^\circ$  の区間が接線流入部に対応する。部分分離効率、数値解析により得られた速度場を用い、粒子の運動方程式を数値積分し粒子軌跡を求めることに

Table 2 Equations of fluid and particle motion

$$\frac{\partial}{\partial z}(ru\phi) + \frac{\partial}{\partial r}(rv\phi) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}(rw\phi) = \frac{\partial}{\partial z}(r\Gamma\frac{\partial \phi}{\partial z}) + \frac{\alpha}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\Gamma\frac{\partial \phi}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial \theta}(\Gamma\frac{\partial \phi}{\partial \theta}) + S\phi$$

| $\phi$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | $\Gamma$ | $S\phi$                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| u                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | $\nu$    | $-r(\frac{\partial p}{\partial z})$                                                                             |
| v                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | $\nu$    | $-r\frac{\partial p}{\partial r} + w^2 - \frac{\nu v}{r} - \nu\frac{2}{r}\frac{\partial w}{\partial \theta}$    |
| w                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | $\nu$    | $-\frac{\partial p}{\partial \theta} - vw - \frac{\nu w}{r} + \nu\frac{2}{r}\frac{\partial v}{\partial \theta}$ |
| Particle's Eq. of Motion                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |          |                                                                                                                 |
| $\phi(\frac{d^2r}{dt^2} - r(\frac{d\theta}{dt})^2) = -(\frac{C_D Re r}{24})(\frac{dr}{dt} - v)$ $\phi(2\frac{d\theta}{dt}\frac{dr}{dt} + r\frac{d^2\theta}{dt^2}) = -(\frac{C_D Re r}{24})(r\frac{d\theta}{dt} - w)$ $\phi\frac{d^2z}{dt^2} = -(\frac{C_D Re r}{24})(\frac{dz}{dt} - u) + G$ $\phi = \frac{C_D \rho_p D_p^2 u_0}{18\mu D}, G = \frac{C_D \rho_p D_p^2 g}{18\mu u_0}$ |          |                                                                                                                 |

Table 3 Equations of fluid motion for turbulent flow

$$\frac{\partial}{\partial t}(r\phi) + \frac{\partial}{\partial z}(u\phi) + \frac{\partial}{\partial r}(v\phi) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}(w\phi) = \frac{\partial}{\partial z}(r\gamma\frac{\partial \phi}{\partial z}) + \frac{\partial}{\partial r}(r\gamma\frac{\partial \phi}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial \theta}(\gamma\frac{\partial \phi}{\partial \theta}) + S\phi$$

| $\phi$     | $\gamma$                         | $S\phi$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| u          | $\nu + \nu_t$                    | $\frac{\partial}{\partial z}(r\mu\frac{\partial u}{\partial z}) + \frac{\partial}{\partial r}(r\mu\frac{\partial v}{\partial z}) + \frac{\partial}{\partial \theta}(\mu\frac{\partial w}{\partial z}) - r(\frac{\partial p}{\partial z}) - \frac{2}{3}r(\frac{\partial k}{\partial z})$                                                                                                                                                                                                    |
| v          | $\nu + \nu_t$                    | $\frac{\partial}{\partial z}(r\mu\frac{\partial u}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial r}(r\mu\frac{\partial v}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial \theta}(\mu\frac{\partial w}{\partial r}) - 2\mu\frac{v}{r} + w^2 - r(\frac{\partial p}{\partial r}) - \frac{2}{3}r(\frac{\partial k}{\partial r}) - \frac{2w}{r}(\frac{\partial v}{\partial \theta}) - \frac{\nu v}{r} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}(uw)$                                                     |
| w          | $\nu + \nu_t$                    | $-vw - \frac{\nu w}{r} - w(\frac{\partial v}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu\frac{\partial u}{\partial \theta}) + \frac{\partial}{\partial r}(\mu\frac{\partial v}{\partial \theta}) + \frac{\partial}{\partial \theta}(\mu\frac{\partial w}{\partial \theta}) - \frac{\partial p}{\partial \theta} - \frac{2}{3}(\frac{\partial k}{\partial \theta}) + (\frac{2v}{r} + \frac{w}{r})(\frac{\partial v}{\partial \theta}) + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}(vw)$ |
| k          | $\nu + \frac{\nu_t}{C_k}$        | $r(\bar{p} - \epsilon) \quad \gamma$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| $\epsilon$ | $\nu + \frac{\nu_t}{C_\epsilon}$ | $r(C_\epsilon \frac{\epsilon}{k} \bar{p} - C_2 \frac{\epsilon}{k} \epsilon)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |

$$\bar{p} = \nu_t(2\frac{\partial u^2}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial v}{\partial z} + 2\frac{\partial v^2}{\partial r} + 2(\frac{v}{r} + \frac{1}{r}\frac{\partial w}{\partial \theta})(\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{w}{r}) + \frac{\partial w^2}{\partial \theta} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial \theta}\frac{\partial w}{\partial z})$$

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\epsilon}, \quad \nu = \frac{1}{Re}$$

より求めた。粒子の初期座標位置は Fig. 4 の右図に示す様にサイクロン入口部面内で一様に配置した。

#### 4. 実験及び計算結果

サイクロンの円錐部壁面は傾斜しているため、計算における格子形状として Fig. 5 に示した物体適合座標を用いる場合と、Fig. 6 に示した様に階段状境界とする場合の両者が考えられる。したがって格子の形状の相違が解にどう影響するかを検討した。なお Fig. 5 の物体適合座標を用いた場合、出口管壁及び円錐部内壁近傍では解の精度を向上させるために格子間隔を密にした。

計算結果を Fig. 7 に示す。計算条件として流れレイノルズ数  $Re=5000$  の場合の速度場をベクトル表示したものである。ただし円周角は Fig. 4 に記した  $\theta=67.5^\circ$  の場合である。Fig. 7 の(a), (b)は格子形状とし

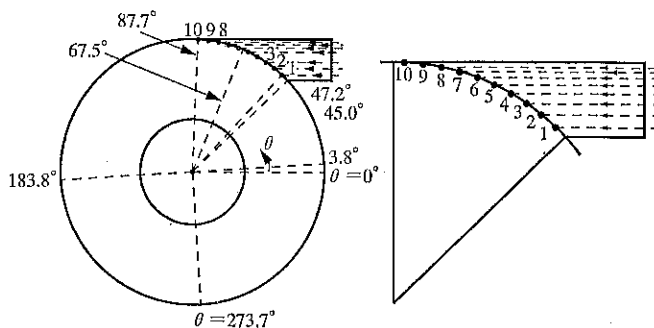


Fig. 4 Top view of the cyclone

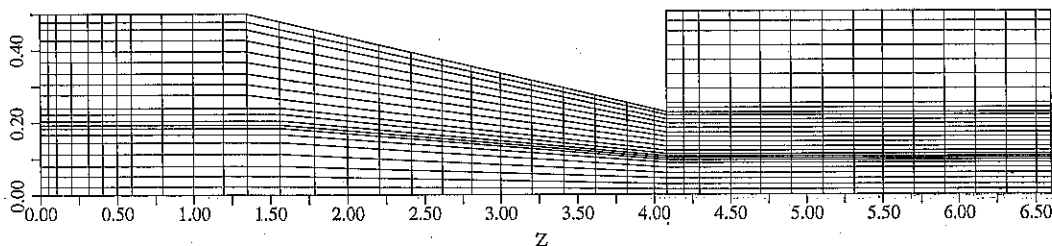


Fig. 5 Coordinate system and grid shape in numerical calculation (Curvilinear coordinate)

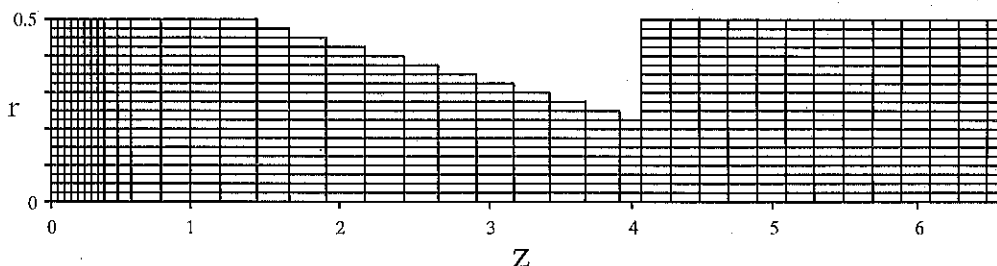


Fig. 6 Grid shape in numerical calculation (conical wall; stepwise shape)

て Fig. 5, 6 を用いた場合である。サイクロン円錐壁部の境界層厚さは Eq. (1) の近似式で推定することができる。

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{Re}} \quad (1)$$

流れレイノルズ数が  $Re=5000$  の場合、無次元境界層厚さは  $\delta \approx 0.014$  程度となり、Fig. 7, (b)の結果は境界層厚さを大きく評価しすぎることがわかる。よって以後の計算では格子形状として Fig. 5 に記した物体適合座標系を用いた。

計算により得られた気流速度ベクトルの結果を Fig. 8~11 に示す。Figs. 8, 9 は直接法の解を Figs. 10, 11 は乱流解を示しており、また円周角の相違による影響を調べるため、4種類の円周角の面上における速度ベクトルを対比して示してある。

Figs. 8 で  $\theta=3.8^\circ$  の場合、出口管下部の速度ベクトルの一部分は中心軸の方向を向いているのに対して、Fig. 9 の  $\theta=183.8^\circ$  の場合は逆に外周壁の方向に向いている。よって、これらの結果より当然のことではあるが、サイクロン内の流れは必ずしも軸対称といえないことがわかる。

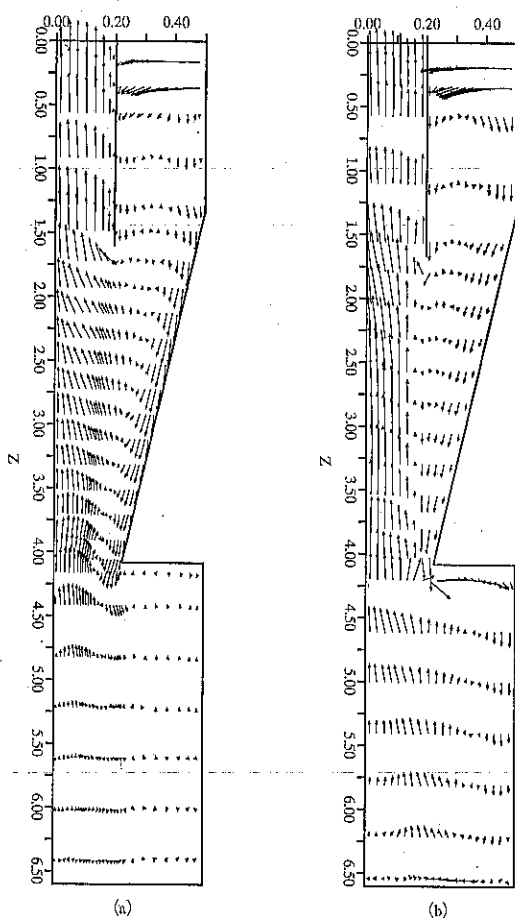
次に粗粉捕集箱入口近傍の速度ベクトルに注目すると管壁近傍の下降流 (Fig. 8 の④) と中心軸近傍の上昇流 (Fig. 8 の⑥) とが合一して、速度分布が急激に変化していることがわかる。これらの結果より実際には一度捕

集された粒子が、円錐管壁を降下してゆく際に、粗粉捕集箱入口近傍で再び上昇流に同伴され、出口管より系外に排出される場合のあることが予想されるため注意する必要がある。分級操作において、細粒側粒子中に粗粒子が混入する場合があるが、これは気流速度ベクトル図から判断して壁部で捕集された粒子が円錐壁部近傍で再飛散することが原因で生ずると考えられる。

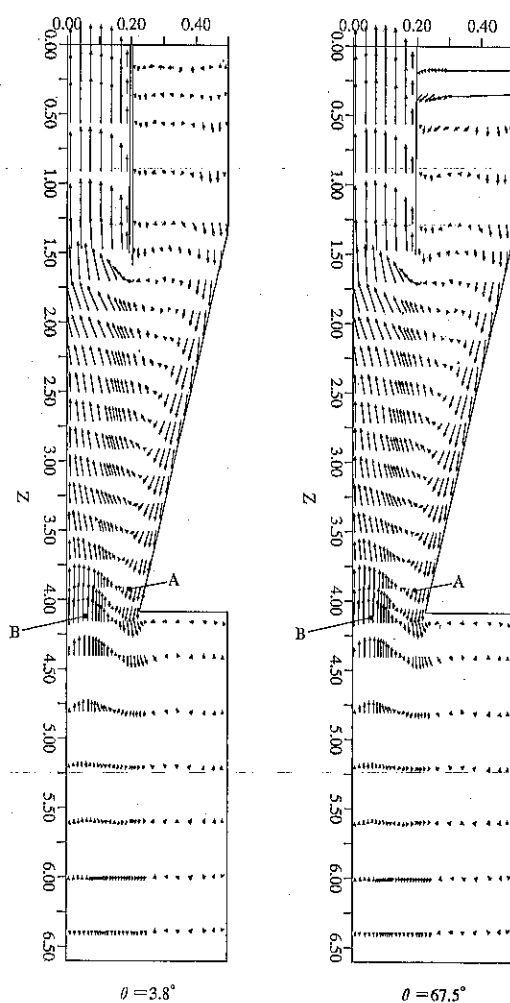
Figs. 10, 11 の乱流解の結果もほぼ同様な結果が得られており  $\theta=67.5^\circ$  と  $273.7^\circ$  の場合の、出口管下部における速度ベクトルが相違しており、サイクロン内の流れは複雑な3次元流れ場であることがわかる。

Fig. 12 は粒径  $0.8 \sim 2.4 \mu\text{m}$  の3次元粒子軌跡を2次元面に投影した結果である。粒径  $2.4 \mu\text{m}$  の場合は円錐部下端までほぼ粒子が捕集されている。しかしながら粒径が  $2.0 \mu\text{m}$  と小さくなると、一度粗粉側捕集箱内に入った粒子が再び上昇流に同伴されて出口管から排出されるのが認められる。さらに粒径が小さくなり、 $0.8 \mu\text{m}$  程度になると粒子は出口管周りを旋回した後、サイクロン外へ排出される。

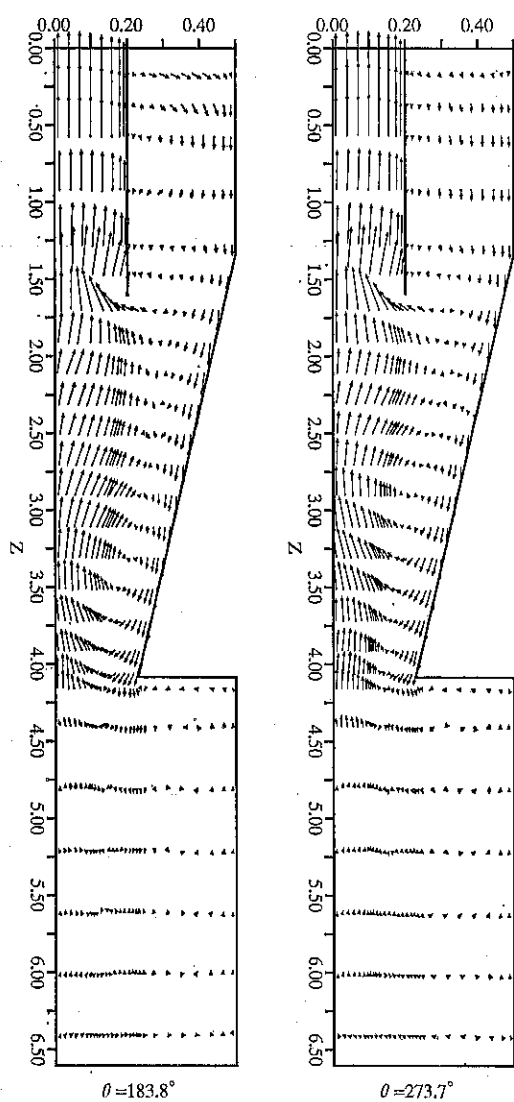
Fig. 13 は粒子径が  $1.5 \mu\text{m}$  と同一で、粒子初期位置における円周角が異なる場合の粒子軌跡の様子を示したものである。 $\theta=47.2^\circ$  の場合、粒子は粗粉捕集箱入口近くまで下降した後排出される。しかし  $\theta=87.7^\circ$  の場合、粒子は円筒部壁面近傍から入射するため、サイクロンの円筒部上部において主に捕集されることがわか



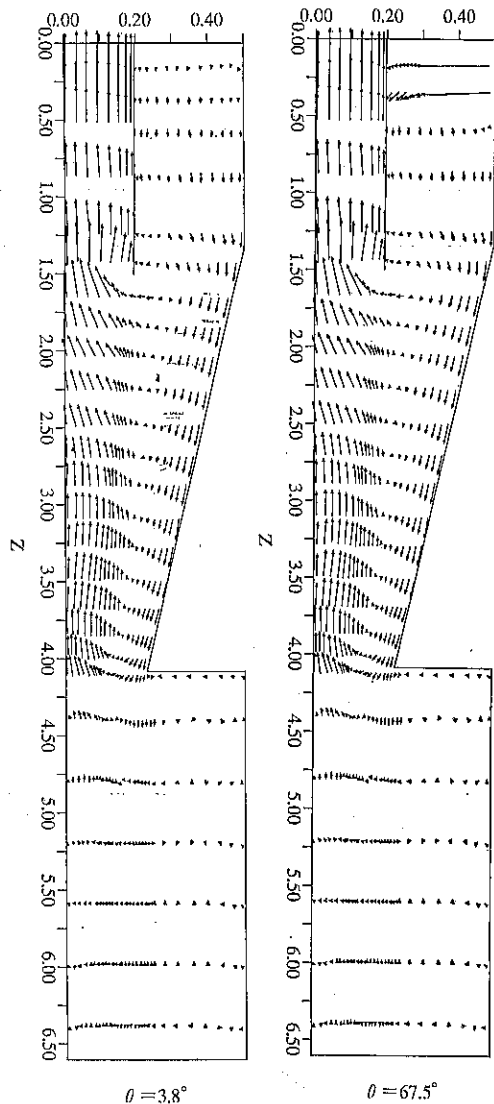
**Fig. 7** Effect of grid shape on the flow field of cyclone for different grid coordinate systems ( $Re=5000$ ,  $\theta=67.5^\circ$ )



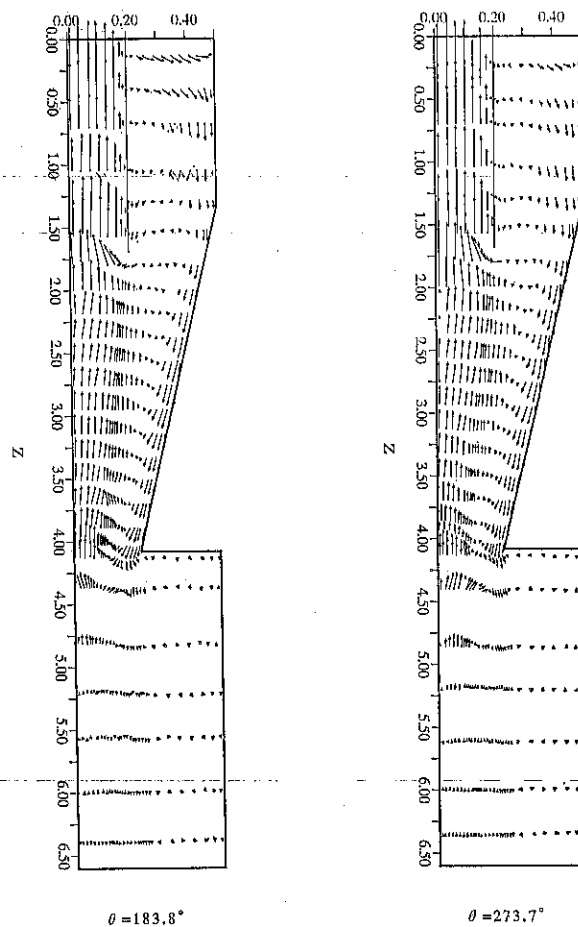
**Fig. 8** Fluid velocity distribution (Curvilinear coordinate,  $Re=5000$ )



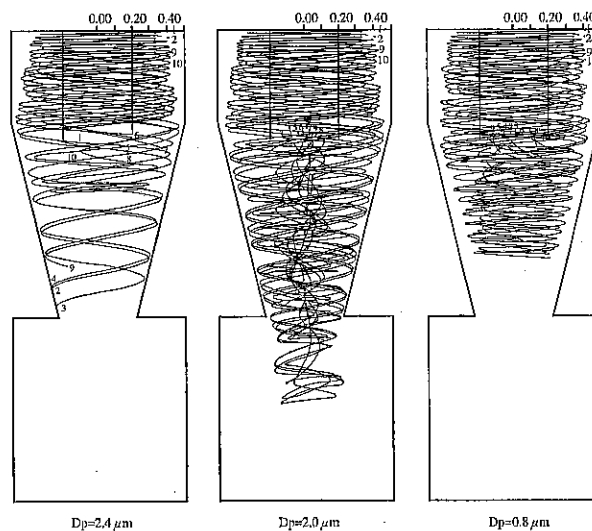
**Fig. 9** Fluid velocity distribution for different circumferential angles (Curvilinear coordinate,  $Re=5000$ )



**Fig. 10** Fluid velocity distribution (Curvilinear coordinate, turbulent flow)



**Fig. 11** Fluid velocity distribution for different circumferential angles (Curvilinear coordinate, turbulent flow)



**Fig. 12** Particle trajectories (turbulent model,  $\theta = 47.2^\circ$ )

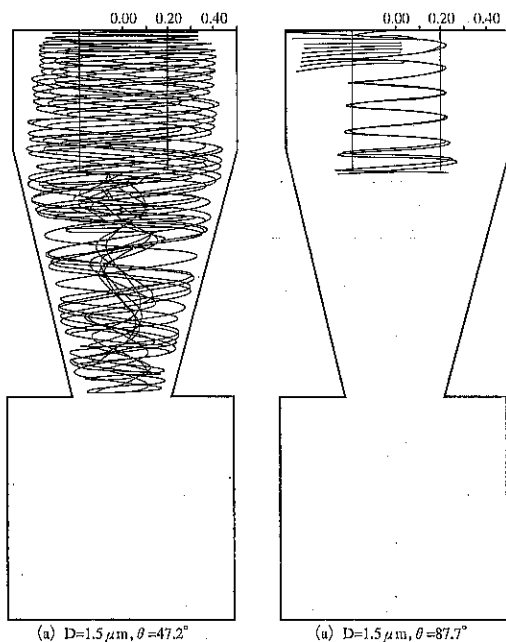


Fig. 13 Effect of circumferential angle of particle starting position on the movement of particle trajectories (turbulent model,  $D_p=1.5\mu\text{m}$ )

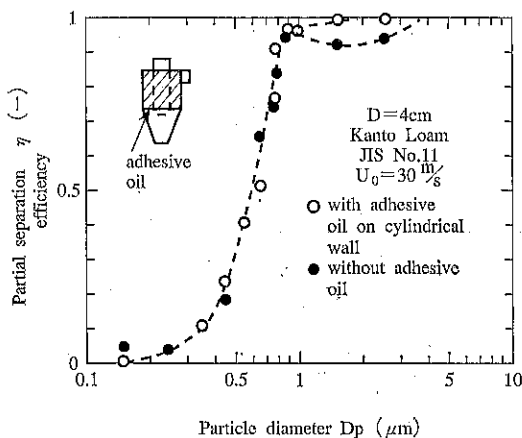


Fig. 14 Experimental results of partial separation efficiency with and without adhesive oil

る。以上で得られた知見は、従来より経験的にいわれていたことではあるが、電算機シュミレーションによってある程度検証されたといえる。

Fig. 14 は円筒部内壁に粘着性油を塗布した場合、及び塗布しない場合における部分分離効率の相違を示したものである。粘着性油を用いない場合、粒径  $1\mu\text{m}$  以上

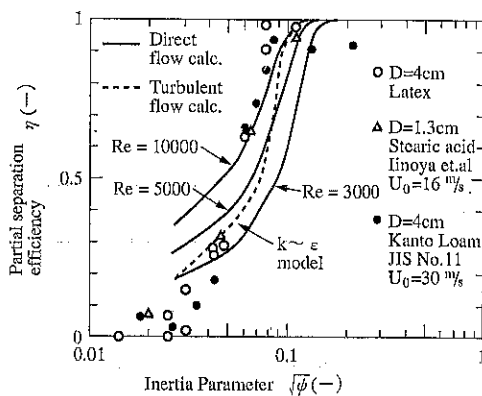


Fig. 15 Experimental results of partial separation efficiency compared with calculated results

の領域で部分分離効率が低下しているが、粘着性油を用いた場合は、効率の低下が生じていない。これは粘着性油を用いることにより粒子の再飛散が防止されるため生じたものである。

部分分離効率の実験値と計算値の比較を Fig. 15 に示す。図中には筆者ら<sup>10)</sup>のラテックス及び関東ローム (JIS No. 11) を用いた実験値及び井伊谷ら<sup>9)</sup>がステアリン酸粒子を超小型サイクロンに用いた実験値も併記してある。ラテックス及びステアリン酸粒子は壁面に付着すると再飛散する確率が低いので、計算に用いた仮定と矛盾しない。

本報での実験条件は、流れレイノルズ数  $Re > 4 \times 10^4$  の領域にある。実線は直接法による解であり、 $Re$  数の増加と共に部分分離効率は上昇しているが、 $Re=10^4$  の計算値でも粒子慣性の低い領域で実験値と相違している。実験値は破線で示した乱流解の計算値により近いことがわかる。

## 5. 結 言

3次元電算機シュミレーションにより、従来経験的にいわれていたことが、ある程度検証できた。今後、分級径が制御でき、かつサブミクロン微粒子を高精度で分級可能な分級機の開発及び最適化シュミレーションについてより詳しく検討する必要がある。

## 引用文献

- 1) Ayers, W. H., F. Boysan, J. Swithernback and B.C.R. Ewan: Filtration and Separation, 22, 1, 39 (1985)
- 2) Iinoya, K., C. Piao, S. Okamoto and K. Takeuchi: J. of the Soc. of Powder Tech., Japan

- 18, [4] 229 (1981)
- 3) Iinoya, K. and A. Nakai: J. of the Soc. of Material Sci., Japan, 18, [189] 65 (1969)
- 4) Iinoya, K., T. Fuyuki, Y. Yamada, H. Hisakuni and E. Sue: J. of the Soc. of Powder Tech., Japan, 29, [5] 351 (1992)
- 5) Patanker, S. V.: "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow", McGraw-Hill, p.80 (1980)
- 6) Spalding, D. B. and B. E. Launder: Comp. Methods Appl. Mech. Eng., 3, 269 (1974)
- 7) Thompson, J. F.: J. Comput. Phys., 24, 274 (1977)
- 8) Yamada, Y., H. Murata and K. Iinoya: Proceedings of the Second World Congress, Particle Tech., Kyoto, 48, (1990)
- 9) Zhou, L. X. and S. L. Soo: Powder Technology, 63, 45 (1990)
- 10) Yoshida, H., T. Saeki, K. Hashimoto and T. Fujioka: J. of Chem. Eng. of Japan, 24, [5] 640 (1991)
- 11) Yoshida, H.: Kagaku Kougaku, 56, [2] 138 (1992)

特許一言メモ No. 134

——「チキンラーメン」事件——

即席めんの最大手、日清食品（大阪市）は森永製菓（東京都）の販売しているスナック菓子「おとっと・チキンラーメン味」は日清食品の即席めん「チキンラーメン」と名称が類似し、製造者が同じであるなどの混乱を招くとして、不正競争防止法に基づき、森永製菓に対し、名称の使用禁止を求める仮処分を大阪地裁に申請した。日清によると、森永が「おとっと・チキンラーメン味」を発売した月から使用禁止について話し合っていたが、進展がないため仮処分申請に踏み切った。日清は今後、使用禁止や損害賠償などの訴訟を起こす方針だ。

「チキンラーメン」は日清食品が1958年に日本で初めての即席乾燥めんとして発売、延べ30億食の販売実績がある。日清側は「これまで200億円の宣伝費を使い、ブランドとして浸透させた。商標登録は切れたが、現在再出願中、当社の原点で名称使用は認められない」という。また、チキンラーメン味についても「チキンラーメンとは違う味で、大変迷惑している」（同）と訴えの理由を説明する。

一方、森永側は①チキンラーメンの登録商標権は81年に切れている。②即席めんとスナック菓子は商品の種類が異なり、混乱はないと反論し、「あくまでも味の説明として一般名称として使っているだけ。販売前に弁護士にも相談したが、問題はないと判断した。チキンラーメンという言葉に対する思い入れの違いがあるかもしれない」としている。「おとっと」は82年に塩味が売り出

され、今年2月発売のチキンラーメン味を含め現在、3種類が出ている。一年間の売上高は60億円のヒット商品。

（朝日 平4.11.13）

これは「便乗商標」の問題と考えられるが、登録商標の更新手続きがきちんとなされ、商標権が確立していればこの問題は生じなかったとみられる。現段階になっては、明確な「アンフェア」がどちらに重く存在するかどうか、が判断の決め手になると思う。

（後日談）

朝日 5. 3. 2の報ずるところによると、「チキンラーメン」の商標をめぐる争っていた日清と森永は1日、森永が商標を使った商品の製造を7月末で中止、日清は訴えを取り下げることで和解した、と発表した。ただ、チキンラーメンの名称については、「商標登録していなくても周知の著名な商標」（日清）「法的にも商道徳的にも味の一般名称」（森永）との主張は、両者とも最後まで譲らないまま、「紛争を長引かせても仕方ない」との点で一致した「大人の解決」という。

大阪地裁からの和解勧告に沿って、1日の審尋で和解した内容は、森永が「チキンラーメン」の長年にわたる販売・営業実績を尊重し、「おとっと・チキンラーメン味」の製造を7月で中止すること。日清は、謝罪広告や損害賠償を求めた訴訟を取り下げることとなっている。

（特許室）

# 粉体成形への計算機シミュレーションの応用

島 進\*  
Susumu Shima

## 1. ま え が き

粉体を原料とした成形品は多くの分野で応用されている。用いられる材料は鉄、銅、各種合金等の金属材料、各種セラミックス、あるいは各種複合材料等がある。一方、成形方法としては、金型（密閉型）成形、冷間静水圧成形（CIP）、熱間静水圧成形（HIP）、ホットプレス、射出成形、押出し、粉末圧延等が、材料、形状、用途などによって使い分けられている。以上のような成形に際して、どのように密度上昇が生じ、どのような密度分布となるか、あるいはどのような形状の成形体を得られるか、さらには、どのような条件で成形すれば欠陥の無い成形品が得られるかということは、製品の品質・形状および寸法精度、材料の歩留りなどに直接関係があり、これらを予測することはニアネットシェイブ粉体成形における重要な課題である。しかしながら成形プロセスにおいて粉体内部に起こる現象は非常に複雑で、実際の生産工程における条件は、多くの場合経験や試行錯誤によって決定される。その理由は、主に粉体の力学的特性が不明確であることによる。

粉体の挙動を記述するには大きく分けて2通りの方法がある。すなわち、成形中における個々の粒子の運動を力学的に追跡し、それに基づいて粉体全体の挙動を記述する方法<sup>1)~4)</sup>と、いま1つは、粉体を連続体としてとらえ、その連続体に変形するときの応力やひずみの関係を記述する「構成式」を応用する方法とである<sup>5),6)</sup>。

後者によるアプローチでは、構成式が構築されると、種々の力学的解析手法に適用してシミュレーションが可能となる。著者らによる構成式<sup>5),6)</sup>は粒体の成形中の力学的挙動がかなり良く表現できることが確かめられ、様々な成形プロセスの解析に应用されてきた。たとえば金

型成形では粉体と型壁との摩擦の影響で応力分布、密度分布は一般に不均一になる。一方等方圧成形では、成形体の形状はカプセルの形状と一般には相似形とならない。このような成形体の密度分布や成形体の形状などを求めるには、有限要素法が最も適しており、いくつかの結果が報告されている<sup>7)~13)</sup>。Fig. 1およびFig. 2にその例をあげる。Fig. 1はセラミック粉末を密閉型成形した場合（粉体と金型との摩擦係数  $\mu=0.2$  と仮定）の圧粉体内の密度比の分布<sup>12)</sup>、Fig. 2(a)は冷間等方圧成形（CIP）<sup>13)</sup>、(b)は熱間等方圧成形（HIP）の場合の成形体の形状<sup>11)</sup>を示す。

ところで、粉体の構成式<sup>5),6)</sup>に含まれるパラメータはすべて実験的に求めなければならず、それらの値と粉体を構成する粒子の材質、粒度、粒度分布、粒子表面の性質等の粒子特性および粉体特性との間の関係は、ほとんど不明である<sup>14)</sup>。また連続体近似であることから粉体の低密度の状態での挙動を十分表現し得ない、粉体は多くの粒子の集合体であり、その粒子が相互にすべりあるいは塑性変形、破壊等を起こしながら変形するので、

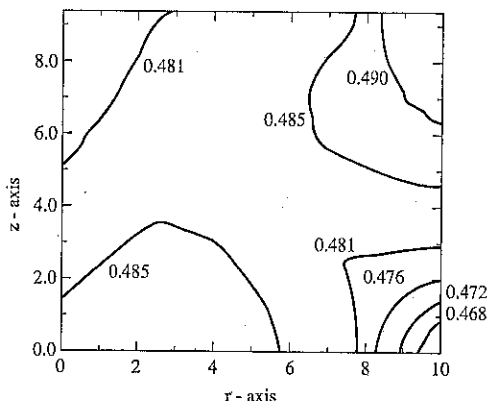
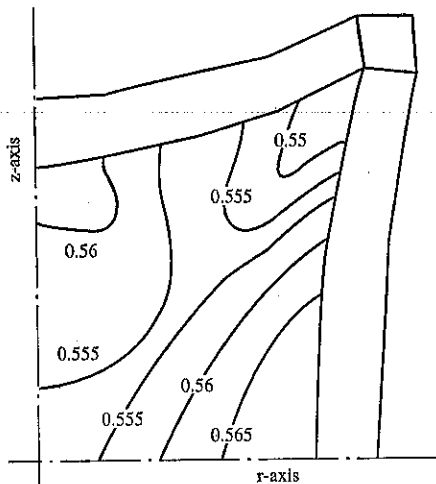
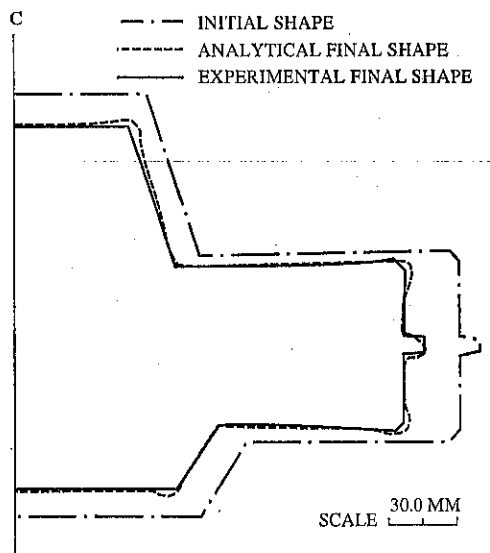


Fig. 1 セラミック粉末（アルミナ）を密閉型成形した際の密度比の分布

\* 京都大学工学部 機械工学科  
(〒606 京都市左京区吉田本町)  
Tel. (075) 753-5180



(a)



(b)

Fig. 2 等方圧成形後の成形体の形状

(a) CIP<sup>18)</sup> (b) HIP<sup>11)</sup>

その挙動を連続体近似によって追求するには限界がある。また上記のような理由から、各種成形法に適した粒子設計のためには連続体を基礎としたアプローチでは不可能である。

このように連続体としてとらえるのではなく、粉体内の粒子の運動を追跡し、それによって粉体の挙動を解析することは計算能力の問題もあり、このような手法が粉体成形の解析には本格的に試みられたのは最近のことである<sup>3,4),15-17)</sup>。砂や土などを取り扱う土木工学、土質工学の分野においてこの種の数値実験手法の先駆的な研究が Cundall らによって行われた<sup>2)</sup>。彼らの開発した方法 (Discrete Element Method: DEM) は、基本的に分子動力学法 (Molecular Dynamics: MD) と同じであるが、粒状体特有の現象として摩擦の効果を導入している。この研究以後多数の研究者によって粒状体の圧縮崩壊、せん断変形等が解析されている。

粒子間相互作用としては、弾性反発力、摩擦力、粘性力、静電気力等がまず挙げられるが、延性金属粒子の場合、高荷重下においては塑性変形の影響も重要である。またセラミック等の硬質粒子の場合表面の凹凸の破壊等も塑性変形の一つと考えることができる。

本稿では、まず最初の粉体の重要な特性である自然充填の際の密度比 (見かけの密度比) が粒子のどのような特性に影響されるかについて述べ、次に成形の挙動についてのシミュレーション結果について述べる。

## 2. 方法

基本的なプロセスは DEM<sup>2)</sup> と同じであるので詳細は省略する。ここでは球状粒子が鉛直に立てた 2 次元平面内を運動するものとする。

具体的な方法は次の通りである。まずある時間においてすべての粒子について、その粒子に働く力を、周りの粒子との相対的な関係 (中心間の距離、相対速度) から求める。そしてその力からその瞬間における各粒子の加速度を求める。さらにその加速度を用いて、ある短い時間ステップが経過した後の各粒子の速度および位置を求める。以上を繰り返して行い、粉体内の各粒子の運動を時間的に追跡する。以後、密度比としては全体の面積に対して粒子が占める投影面積 (すなわち円) の割合を用いる。

粒子の材料としては、(A)密度: 2.5 (g/cm<sup>3</sup>)、弾性係数 70 (GPa) および (B)密度: 7.8 (g/cm<sup>3</sup>)、弾性係数: 210 (GPa)、初期降伏応力: 210 (MPa) の 2 種類とし、(A)は主として粉体特性の計算、(B)は主として成形の計算に用いた。

### 2.1 粒子間相互作用

粒子間の相互作用として次のような力が働くものとする。

a) 法線方向

a-1) 弾性反発力: 次のヘルツの式を用いる。

$$F_E = 0.733E \sqrt{\frac{R_i R_j}{R_i + R_j}} \{ (R_i + R_j) - D_{ij} \}^{3/2} \quad (1)$$

ここに

$E$  : 弾性係数

$R_i$  : 粒子  $i$  の半径

$D_{ij}$  : 粒子  $i$  と粒子  $j$  の中心間の距離である。

a-2) 法線方向の相対速度に比例する粘性抵抗

粒子が相互に衝突するとエネルギーが散逸する。そこでそのエネルギー散逸は粒子間になんらかの粘性力が働いているためと考える(塑性変形については後に述べる)。ここでは下記の式に表される粘性力が、粒子同士が接近している場合にも、離れつつある場合にも働くものとする。

$$f_{vn} = -\beta \times E \times M_m \times U_{ij} \quad (2)$$

ここに

$\beta$  : 定数

$U_{ij}$  : 中心間方向の相対速度

$M_m$  : 平均質量

である、

b) 接線方向

b-1) 摩擦力

接触点における接線方向の相対的な運動に対しての力学的応答は次のように考える。まず接線方向の変位に対して弾性的な力が生じるようにばねを設定する。そしてその力が  $f_n \times$  摩擦係数を越えたとその摩擦力ですべるものとする。またすべり方向の運動が終わり、逆の方向に運動し始めると、ばねは回復するものとする。接線方向のばねとして非線形のものを用いると相対変位量の計算が複雑になるので線形のものを用いることにする。ばね係数としては(1)式において、くい込み量が双方の粒子半径の平均  $\times 1.0e^{-5}$  である時の反発力をそのくい込み量で割った値を用いた。

$$f_s^n = f_s^{n-1} + k_s v_{ij} dt, \quad |f_s^n| \leq \mu f_n \quad (3)$$

ここに

$f_s^n$  : 第  $n$  ステップの接線方向の力

$v_{ij}$  : 接線方向の相対速度

$dt$  : 時間刻み

である。

b-2) 相対速度に比例する粘性抵抗

(a-2) と同様に接線方向にも何らかの粘性力が働いていると考え、次のような力を導入する。

$$f_{vs} = -\gamma \times E \times (I_m / R_m^2) \times V_{ij} \quad (4)$$

ここに

$\gamma$  : 定数

$I_m$  : 平均モーメント

$R_m$  : 粒子平均半径

である。

c) 塑性変形の影響

上記の相互作用の内(a-1)以外はエネルギーの散逸を伴う。これ以外の重要な散逸項として粒子の塑性変形が考えられる。実際、粉子が延性金属であれば、成形中に塑性変形するであろうし、セラミックのように硬い粒子でも表面の凹凸が相互に接触して凸部がつぶされることもある。この種の分野において、塑性変形のような非弾性変形は、粒子相互の衝突に際し、反発係数として1より小さい値を用いて取り扱われる<sup>18)</sup>、もちろんこの場合には変形による形状の変化は考慮されない。実際のシミュレーションではこの係数に適当な値を与えて解析が進められる。本解析法では粒子相互の荷重-変位関係を導入する必要がある。また反発係数を用いると、粒子の変形における力学的特性を取り入れることは出来ない。ここでは塑性変形特性としては剛塑性有限要素法に基づく荷重と変位を用いることとする。また成形が余り進行しておらず、圧縮圧力がそれほど高くない場合を想定し、塑性変形は小さいとし、変形による形状の変化は考慮しないこととする。

接触点における法線方向の力により粒子が塑性変形するときの力と変位との関係を知るために、球の1軸圧縮変形を軸対称のペナルティ型剛塑性有限要素法<sup>19)</sup>により解析を行った。材料の応力-ひずみ曲線は  $\sigma = K \epsilon^n$  ( $K = 500$  (MPa),  $n = 0.28$ , ただしこの値が210 (MPa) 以下になる場合、210 (MPa) で一定、すなわち降伏応力 = 210 MPa.) とした。得られた法線方向の力  $F$  と変形量  $\delta$  との間の関係を Fig. 3 に示す。ただしこの図は粒子の半径が  $1.0e^{-4}$  (m) の場合である。曲線が階段状になっ

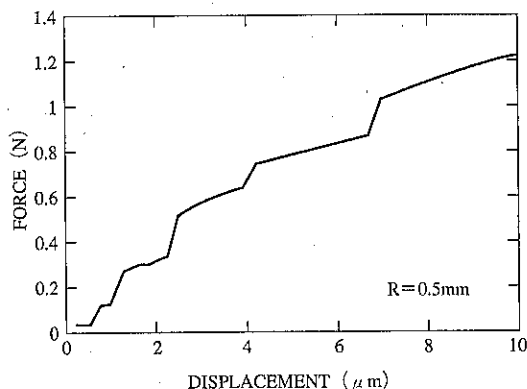


Fig. 3 鋼球を圧縮した時の荷重-変位曲線(有限要素解析による)<sup>17)</sup>

ているが、これは有限要素解析において、要素を構成する辺と平坦な工具との接触が不連続的に進行するためである。要素の大きさを小さくしていくことによって、曲線はなめらかになる。この結果を  $F=c\delta$  と線形近似する。簡単な考察より粒子の半径が  $R(m)$  の場合、

$$F=c(R/0.5e-4)\delta, \quad c=K \times 2.4e+2 \quad (5)$$

とすることができる。

この式で表される力とヘルツの式による力(式(1))が一致する変形量を  $\delta_p$  とする。この  $\delta_p$  を用いて、粒子には  $\delta \leq \delta_p$  の場合には式(5)、 $\delta > \delta_p$  の場合には式(1)の力が作用するものとする。

2個の粒径の異なる粒子が接触しながら塑性変形する問題は非常に複雑であるが、本解析においては、簡単に粒子相互のくい込み量が  $h$  のとき、 $\delta=h/2$  がいずれかの粒子の  $\delta_p$  より大きくなれば塑性変形が起こっているものとみなし、 $\delta=h/2$  を双方の上式に代入し、得られた力の平均値が粒子間に働くものとする。

このように粒子間距離のみによって接触力を決めるとばねを粒子間に仮定したことになり、エネルギーの散逸はない。しかし実際には、塑性変形によってエネルギー散逸があり、除荷が起こると荷重時とは異なる荷重-変位関係をたどるはずである。このことを考慮して成形のシミュレーションを行った。

#### d) 付着力

粒子相互の付着力は粉体の特性、圧縮特性に大きい影響を及ぼすはずである。本稿においては一部この付着力を考慮している。実際の粒子同士の相互作用は凝着、水分の存在などにより非常に複雑であるが、ここで用いた仮定は比較的単純なものである。すなわち付着力には粒子の表面において粒子の中心間方向成分と接線方向成分

とを考える。具体的には粒子  $i$  と粒子  $j$  との間に働く付着力は次のように定義した<sup>16)</sup>。

$$\begin{aligned} C_{ij}^n &= \{1 - \text{sign}(v_{ij}^n)\} \sigma_c A \\ C_{ij}^t &= -\text{sign}(v_{ij}^t) \tau_c A \end{aligned} \quad (6)$$

ここに  $C_{ij}$  は付着力、 $v_{ij}$  は粒子の相対速度、 $\sigma_c$  および  $\tau_c$  はそれぞれ粒子の中心間方向および接線方向の付着力(単位面積当り)、 $A$  は接触面積である。上付き添え字  $n$  および  $t$  はそれぞれ粒子中心間方向および接線方向に対応する。なおここでは  $\tau_c = 0.5\sigma_c$  とした。

### 3. シミュレーション結果

#### 3.1 粒子初期配置の作成と自然充填<sup>16)</sup>

長方形セル内に乱数によって配置した粒子を重力により落下させ自然充填により粉体を作成した。また粒子と壁面との摩擦は考慮しなかった。粒度分布は対数正規分布とした。粒子の材料として(A)を用いた。なお自然充填においては粒子の塑性変形は考慮していない。また粒子相互の摩擦係数  $\mu$  は 0.1 とした。

Fig. 4 は粒子平均径 0.1mm の場合で付着力  $\sigma_c$  を変化させたときの自然充填の状態を示す。(a) は粒子配置の初期状態(b)は  $\sigma_c = 0.4 \text{ gf/mm}^2$ 、(c)は  $\sigma_c = 4000 \text{ gf/mm}^2$  の場合を示す。このように付着力が大きくなると、充填密度が低くなることが分かる。しかしそれほど顕著な差はない。これを粒子平均径が 0.1mm と比較的大きいので、付着力の影響があまり現われなかったものと思われる。一般に、粒子寸法が  $50 \mu\text{m}$  程度以上では粒子の運動に対して重力の影響が大きく、 $50 \mu\text{m}$  より小さくなると、粒子相互の付着力の影響が大きくなると言われている。シミュレーションにおいても粒子の寸法が小さくな

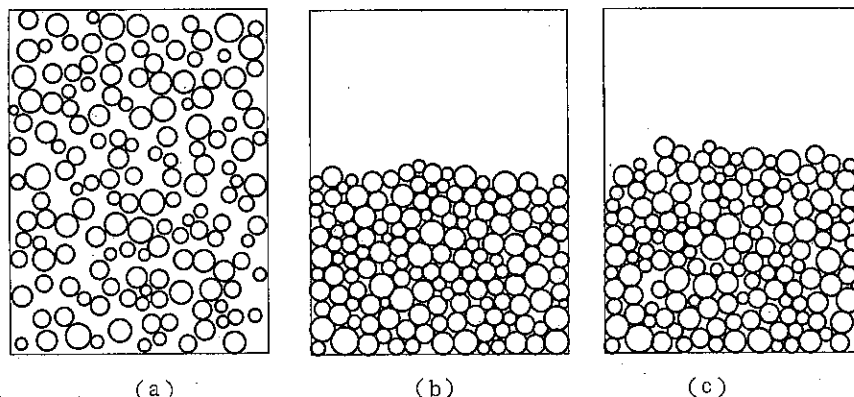


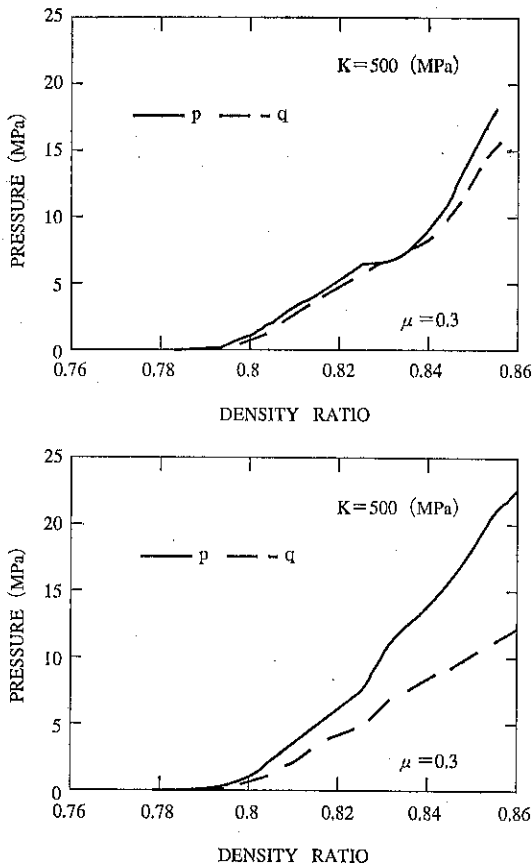
Fig. 4 充填状態に及ぼす付着力の影響<sup>16)</sup>  
(a) 初期配置 (b)  $\sigma_c = 0.4 \text{ gf/mm}^2$  (c)  $\sigma_c = 4000 \text{ gf/mm}^2$   
(平均粒子半径 0.1mm)

ると、充填密度が低くなるものと予想される。

### 3.2 粉体の圧縮成形<sup>17)</sup>

材料として(b)を用い、3.1に述べた方法で容器内に充填した粉体を、(i)上の壁のみ動かす方法（密閉型成形に相当）、(ii)全ての壁を一樣な速度で（ひずみ速度比が1:1となるように）動かす方法（等方圧成形に相当）、さらに3次元圧縮試験<sup>5),6)</sup>に対応させて(iii)2方向のひずみ速度比が1/2である場合の3種類の方法で圧縮した。なおこの場合には付着力は考慮せず、また粒子と壁との摩擦も考慮していない。

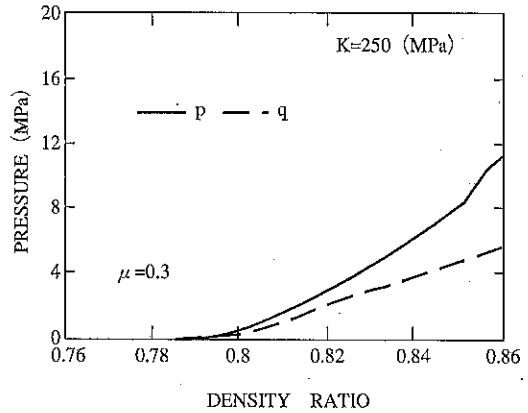
**Fig. 5** に密閉型成形の場合の密度比と壁の圧力の関係を示す（粒子相互の摩擦係数  $\mu=0.3$ ）。(a)がエネルギー散逸を考慮しない場合、(b)が考慮した場合である。密度が上昇すると加圧方向（Y軸方向）の圧力PがX軸方向の圧力Qより大きくなるが、エネルギー散逸を考慮しない場合と考慮した場合とで圧力の変化の様子が異なっ



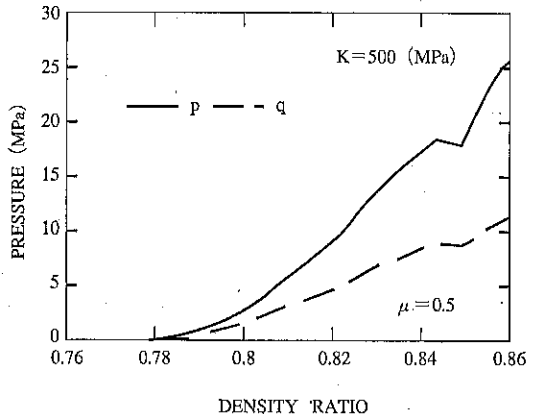
**Fig. 5** 密閉型圧縮の際の圧力と密度比との関係<sup>17)</sup>  
(a) 塑性変形によるエネルギー散逸なし  
(b) エネルギー散逸あり

ている。後者ではその比は、0.6~0.7程度となるのに対して前者では0.9以上となっている。実際の粉体成形においては、主応力間の比（側圧係数）は、低密度において、0.4程度であり密度が上昇するにつれて大きくなり密度比0.9付近で0.6~0.7となる（たとえば銅粉末の場合<sup>6)</sup>）。本計算結果は2次元で行っているの直接には比較できないが、塑性変形によるエネルギー散逸を考慮した方が、実在の粉体に近いようである。

塑性変形エネルギーの散逸を考慮し、且つ粒子の応力-ひずみの曲線の係数Kの値を半分にして一方向圧縮した結果を **Fig. 6** に示す。これは粒子の材質が柔らかくなった場合に相当する。ただし弾性係数は同じものを用いている。 **Fig. 5** (b) と比べると、明らかに同一密度比に対して両圧力とも約1/2になっている。このように軟かい材料ほど密度が上がり易いという実験事実と定性的に一致する。



**Fig. 6** 密閉型成形の際の圧力と密度比の関係<sup>17)</sup>  
(材料が軟い場合)



**Fig. 7** 密閉型成形の際の圧力と密度比の関係<sup>17)</sup>  
(粒子相互の摩擦係数  $\mu=0.5$ )

粒子相互の摩擦係数を0.5にした場合の密度と圧力の関係(密閉型成形)をそれぞれFig. 7に示す。この図とFig. 5(b)とから摩擦係数の高い方が、密度を上げるのに高い圧力が必要であることが分かる。粒子相互の摩擦が成形挙動、圧縮性に及ぼす影響についての定量的な研究はないが、このことは粉末に潤滑剤を混合すると圧縮性が向上する事実と定性的に一致する。また $\mu=0.5$ の場合は2方向の圧力の間の比は、圧力が上昇し始めてからかなり高密度になるまで0.5~0.6となり、 $\mu=0.3$ の場合よりもやや大きくなっている。これらの現象も実際の粉体成形の場合と定性的に一致する。

(ii)等方圧成形およびひずみ速度比1/2の場合の計算結果をそれぞれFig. 8およびFig. 9に示す(いずれも $\mu=0.3$ )。Fig. 8では各壁の圧力P, Qはほぼ同じ大きさになっており、その大きさは(i)密閉型成形の場合

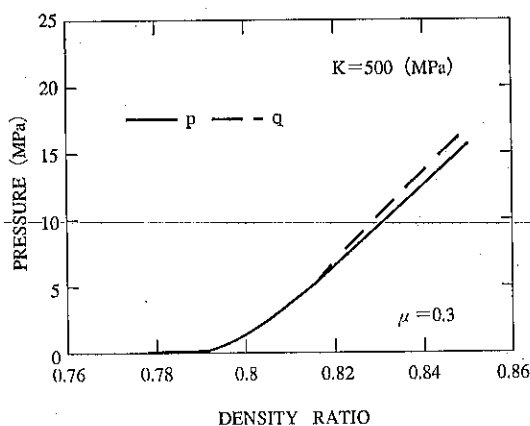


Fig. 8 等方圧成形の際の圧力と密度比との関係<sup>17)</sup>

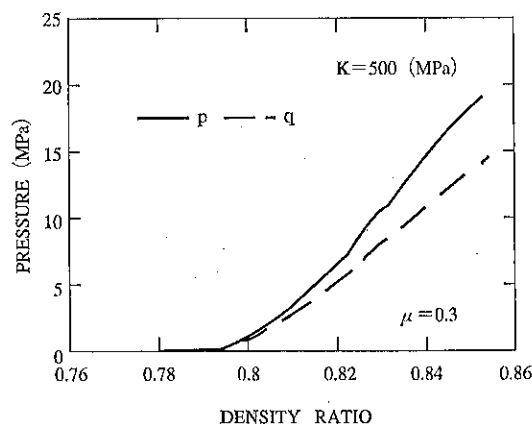


Fig. 9 ひずみ速度比1/2で圧縮した際の圧力と密度比との関係<sup>17)</sup>

(Fig. 5(b))のPよりも小さくなっている。またFig. 9で密閉型成形の場合(Fig. 5(b))と比べてPは低く、Qは高くなっている。これらの現象は実際の粉末の挙動と定性的に一致し、且つ連続体の構成式で記述される現象とも一致している。

## 6. 結 言

粒子系モデルに粒子の塑性変形を導入し主として圧縮成形挙動のシミュレーションを試みた。実際には粒子は成形中に、相互に複数の点で接触し複雑な変形をするはずであるが、今回用いた計算方法においては初期の状態を想定し、どの接触部でも同一の単純な圧縮変形が起こるとしている。この点を改良することによってより実態的なシミュレーションが可能となろう。今後、この点を含めて結果の妥当性の検定を行うとともに、粉末特性、充填特性、圧縮特性の間の関係を調べていく必要がある。そしてさらに粒子および粒子間相互の特性と構成式に含まれるパラメータとの関連についても検討する必要がある。

## 参 考 文 献

- 1) 佐武政雄, 精密工学会誌, 54, (1988), 1917.
- 2) Cundall, P. A. et al.: Geotechnique, 29 (1979), 47.
- 3) Aizawa et al.: Advances in Plasticity, Proc. Plasticity '89, (1989), 7.
- 4) 島進ほか: 平4 鋳加春講論, (1992), 697.
- 5) 島進ほか, 粉体及び粉末冶金, 22, (1976), 25.
- 6) Shima, S. et al., Int. J. Mech. Sci., 28, (1986), 53.
- 7) 島進ほか, 材料, 37, (1988), 69.
- 8) 島進ほか: 塑性と加工, 29-325, (1988), 139.
- 9) Shima, S. et al., Current Japanese Mat. Res. Vol. 7, Computational Plasticity, (1990), 117.
- 10) Abouaf, M. et al., Int. J. Num. Meth. Engng. 25, (1988), 191.
- 11) A. Nohara, T. et al., Int. J. Num. Mech. Eng., 25, (1988), 213.
- 12) Shima, S. et al., Advances in Micromechanics of Granular Materials (ed. by H. H. Shen et al.), Elsevier (1992), 163.
- 13) Shima, S., Proc.3rd Int. Conf. HIP. (1991), 11.
- 14) 島進ほか: 第42塑性加春講論, (1991), 57.
- 15) 島ほか: 機械学会関西支部67期定期講演会論文集, (1992), 232.

- 16) 連ほか：機械学会関西支部67期定期講演会論文集，  
(1992)，235.  
17) Shima, S. et al., Proc. PM'92 World Congress  
(1992), to appear.

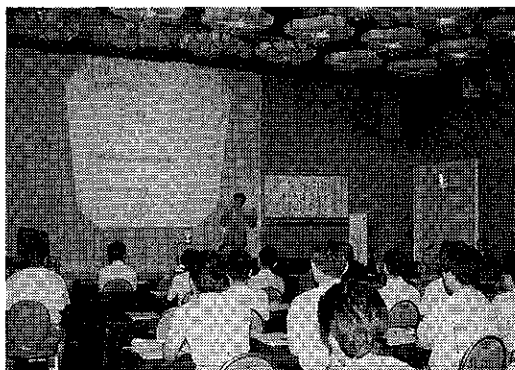
- 18) 例えば Savage, B. S. et al.: Advances in Micro-  
mechanics of Granular Materials (ed. by H.  
H. Shen et al.), Elsevier (1992), 151.  
19) 富田：数値弾塑性力学，養賢堂（1990）.

## 豆ニュース

### —第26回 粉体工学に関する講演討論会—

平成4年8月27日，恒例の粉体技術談話会主催「第26回 粉体工学に関する講演討論会」が，東京サンシャインプリンスホテルで開催され，2百数十名の多数の出席者のもと，熱気あふれる講演と討論が行われた。

今回は，近年電子計算機の発達と価格の低下によって計算機シミュレーションの利用が盛んになっておる現状を背景に，「シミュレーションの粉体技術への応用」をメインテーマに採り上げ，下記プログラムに従って，2セッション5講演がなされた。内容については本誌特集（70頁～110頁）を参照いただきたい。



#### プログラム

- |                                  |                                          |
|----------------------------------|------------------------------------------|
| 開会挨拶                             | 粉体技術談話会会長 吉岡 直哉<br>岡山理科大学 教授             |
| セッション1：計算機シミュレーションの応用Ⅰ（流動，集じん）   |                                          |
| 司 会                              | 大阪府立大学 教授 向坂 保雄                          |
| 講演1「ここまできた粉粒体シミュレーション」           |                                          |
| —アニメーションで見る粉粒体流動現象—              |                                          |
|                                  | 大阪大学 教授 辻 裕                              |
| 講演2「集じんにおける計算機シミュレーションの応用」       |                                          |
|                                  | 広島大学 助教授 吉田 英人                           |
| 休 憩                              |                                          |
| セッション2：計算機シミュレーションの応用Ⅱ（成形，粉碎，吸音） |                                          |
| 司 会                              | 大阪府立大学 教授 宮南 啓                           |
| 講演3「粉体成形への計算機シミュレーションの応用」        |                                          |
|                                  | 京都大学 教授 島 進                              |
| 講演4「粉碎におけるシミュレーションの応用」           |                                          |
|                                  | ホソカワミクロン㈱ 横山 豊和                          |
| 休 憩                              |                                          |
| 講演5「粉体層の吸音特性と分布定数回路を用いたシミュレーション」 |                                          |
|                                  | 松下電工㈱ 中研 奥平 有三                           |
| 閉会挨拶                             | ㈱ホソカワ粉体工学振興財団 常務理事 吉田 哲夫<br>粉体技術談話会 常任委員 |

## 粉砕におけるシミュレーションの応用

横山 豊和\* 猪木 雅裕\*\*  
Toyokazu Yokoyama Masahiro Inoki

### 1. はじめに

粉砕におけるシミュレーションの応用は大きく2つの種類に分けることができる。1つは粉砕機をブラックボックスと見なして、原料粒度（インプット）と碎製品粒度（アウトプット）との関係を調べるものである。すなわち各粒度についての物質収支の考え方に基づいてモデル化し、粒度と操作条件との関係を把握し、目的にあった最適化等に応用する方向である。もう1つは、粉砕機内部で碎料固体粒子に作用する粉砕力をシミュレートし、この粉砕力と粒子の破壊強度との関係より粉砕速度を検討する方向である。前者は粉砕のマクロ的な見方に基づくシミュレーションの応用であり、後者はミクロ的な観点からのアプローチということになる。

前者については、1960年頃から台頭してきた粉砕関数を用いた粉砕速度論の展開により、かなり以前から計算機を用いた粉砕シミュレーションが行われてきている。特に鉱工業やセメント工業等の分野では大処理量の粉砕プラントが操業されているが、このような場合にはエネルギー効率のわずかな差が大きなトータルコストの差につながるため、シミュレーションによる最適化条件の検討が重要な課題となっている。

後者のミクロな粉砕機構に関しては様々なモデル的検討もなされているが、粉砕操作が粉砕機と碎料の両者の諸特性が関係した複雑な現象であり、一般に各過程を厳密に解析することは極めて困難であるために、ミクロ的なシミュレーションはあまり多く手がつけられていなかった。しかし、最近の計算機の進歩と数値解析手法の展開により次第にこの方向からの検討も進められるようになってきている。

\* ホソカワミクロン（株）粉体工学研究所

\*\* ホソカワミクロン（株）粉体システム事業部技術部  
(〒573 枚方市招提田近1の9)  
Tel. (0720) 55-2220

ここでは著者が関連してきたいくつかの粉砕機についてマクロな粉砕速度論的解析とミクロな粉砕機構解明へのシミュレーションの応用例を紹介し、粉砕におけるシミュレーションの有効性について考える。

### 2. 粉砕システム特性のシミュレーション（マクロ的アプローチ）

#### 2.1 粉砕関数の利用（超微粉砕機についての一例）

##### (1) 選択関数と破砕関数

粒度に関する物質収支的考察に基づき、粉砕過程を選択関数と破砕関数によって表現する粉砕速度論的取扱いがマクロ的粉砕シミュレーションに大いに役立っている。選択関数は碎料粒子が粉砕機中で単位時間当たりに粉砕される確率を示し、破砕関数は破砕された粒子がどのような大きさの分布を持つかを表している。ここではこれらを用いて超微粉砕機の特性を調べた例について述べる。

まず、ミル入口、出口の粒度分布を表す積算通過率を $Q_F(x)$ 、 $Q_P(x)$ 、ミル処理量を $F$ 、滞留量を $W$ とし、粉砕機内は完全混合状態であると仮定すると定常状態におけるミル内の物質収支より次式が得られる。

$$F \frac{dQ_F(x)}{dx} - F \frac{dQ_P(x)}{dx} - W \cdot S(x) \frac{dQ_P(x)}{dx} + W \int_x^{x_{max}} S(y) \cdot \frac{dQ_P(y)}{dy} \cdot \frac{dB(x, y)}{dx} dy = 0 \quad (1)$$

ここで $x_{max}$ 、 $S(x)$  および  $B(x, y)$  はそれぞれミル内最大粒径、選択関数、破砕関数である。 $S(x)$  と  $B(x, y)$  に対してはいくつかの表現式が提案されている<sup>1)</sup>が、ここで代表的な

$$S(x) = Kx^\xi \quad (K, \xi: \text{定数}) \quad (2)$$

$$B(x, y) = \left(\frac{x}{y}\right)^m \quad (m: \text{定数}) \quad (3)$$

を適用すると式(1)~(3)より粉碎速度式として次式が得られる。

$$\frac{dQ_F(x)}{dx} - \frac{dQ_P(x)}{dx} + \frac{m}{x} [Q_P(x) - Q_F(x)] - \tau K x \frac{dQ_P(x)}{dx} = 0 \quad (4)$$

ここで  $\tau$  はミル内平均滞留時間を表わす。

$$\tau = \frac{W}{F} \quad (5)$$

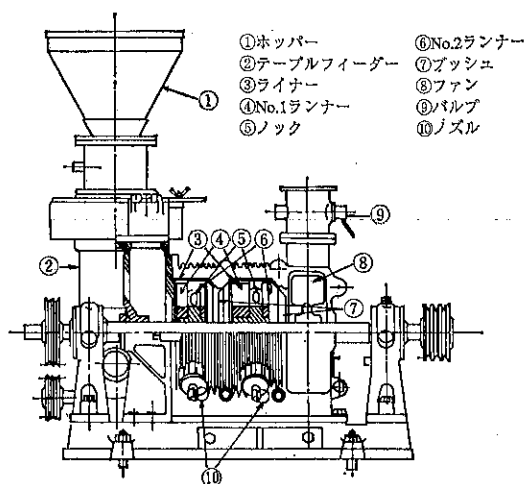
式(4)の中には  $K$ ,  $\xi$  および  $m$  の3つの粉碎パラメータが含まれているのでこれらを実験的に求めるか、理論的に推算することができれば、ミル出口での碎製品の粒度分布をシミュレートすることができる。ここで  $K$  は  $1 \mu\text{m}$  の粒子が単位時間内に粉碎される割合を表すパラメータであり、 $m$  は単一粒子が粉碎された時の粒度分布に関するパラメータである。また、 $\xi$  は碎料粒径が粉碎速度に及ぼす影響度を表すパラメータで、 $\xi$  が大きくなるにつれて粗粒子が粉碎され、微粒子が粉碎されにくくなり、従って碎製品の粒度分布がシャープになる傾向を示す。

ータであり、 $m$  は単一粒子が粉碎された時の粒度分布に関するパラメータである。また、 $\xi$  は碎料粒径が粉碎速度に及ぼす影響度を表すパラメータで、 $\xi$  が大きくなるにつれて粗粒子が粉碎され、微粒子が粉碎されにくくなり、従って碎製品の粒度分布がシャープになる傾向を示す。

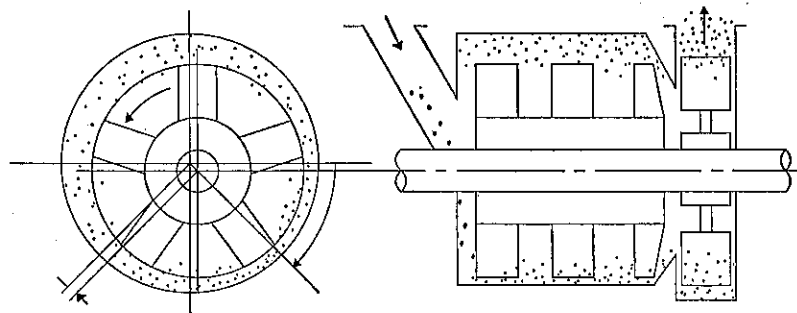
## (2) オングミルとファインミクロンミル

ここでは、当研究所で開発された超微粉碎機オングミル AM とファインミクロンミル MF との粉碎特性を粉碎関数を用いて評価し比較した一例を示す。

ファインミクロンミルは Fig. 1 に示すように、スーパーミクロンミルのローターを偏心させたタイプの粉碎機で、特に処理量の大きな微粉碎に適した設計がなされているが、これらの粉碎機では従来「 $3 \mu\text{m}$  の壁」と言われる粉碎限界が存在し、通常サブミクロン粉碎は困難



a) スーパーミクロンミルの外形と内部の構造



b) ファインミクロンミル内部の模式図

Fig. 1 スーパーミクロンミルとファインミクロンミル

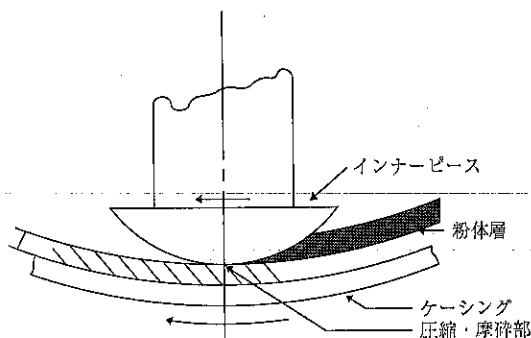


Fig. 2 オングミルの粉碎原理

であった。しかしながら数年前に開発されたオングミルは Fig. 2 に示すように、回転するケーシングの内壁に速心圧密された粉体が、曲率を持ったインナーピースでさらに圧縮され剪断力を受けて粉碎されるという、シンプルではあるがユニークな粉碎機構により鉱物材料等の乾式連続サブミクロン粉碎を可能にした超微粉碎機である<sup>2)</sup>。

### (3) 粉碎特性の比較

それぞれの粉碎機について適当な  $Kr$ ,  $\xi$ ,  $m$  に対して粉碎速度式(4)を Runge-Kutta 法により数値解析し、ミル出口の粒度分布を計算して、実測値との対応よりこれらのパラメータを決定することができる。実験に用いたタルクの粉碎原料の粒度分布としては実測値より次式を用いて近似した。

$$Q_F(x) = 1 - \exp(-0.027x^{0.78}) \quad (6)$$

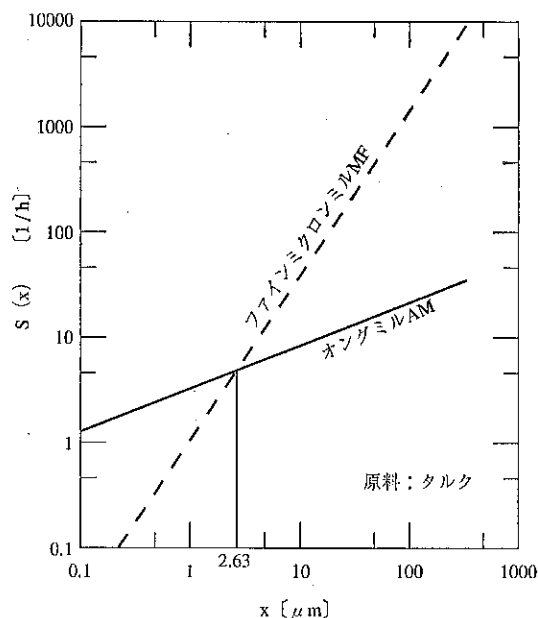


Fig. 3 選択関数の比較

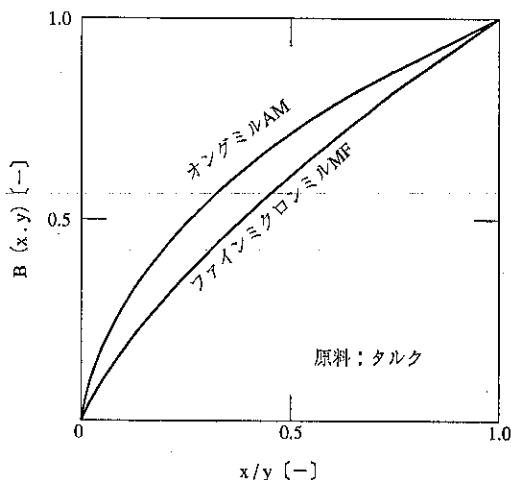


Fig. 4 破碎関数の比較

このようにして得られたオングミル AM とファインミクロンミル MF との選択関数ならびに破碎関数をそれぞれ Figs. 3, 4 に示す。Fig. 3 より約  $3 \mu\text{m}$  以上の領域では MF の選択関数の方が大きく、それ以下の領域では AM の選択関数の方が大きくなっている。また、破碎関数は Fig. 4 より全体的に AM の方が大きく、特に微粉側でその傾向が強くなっており、破碎された粒子がより細くなることを示している。すなわち、ある大きさの粒子が破碎される場合、粉体層に圧縮応力下で局部的に剪断力が作用する AM の方が、偏心タイプの MF よりさらに細かい粒子の生成に有効であることが示されている。

このようにオングミルの粉碎機構は、特に数  $\mu\text{m}$  以下の領域で粉碎性が優れていることが判明し、これを分級機と組み合わせたオングミルシステムによって Fig. 5 に示すようなサブミクロン粉碎も可能なことが明らかになった。

上述の粉碎パラメータと粉碎機種や碎料物性、粉碎条件等との関係を把握することができれば粉碎特性の推算にとって非常に有効になると考えられるが、そのためにはさらにデータの蓄積が必要である。

## 2.2 閉回路粉碎システム処理量の簡便推算法

閉回路粉碎システムの解析には、上述の粉碎関数と共に分級性能を表す分級関数とを組み合わせた様々な検討が行われている<sup>3,4)</sup>が、ここでは簡単なモデル的考察より得られた、閉回路粉碎システムの処理量を閉回路粉碎結果より推算する実用的な簡便法について紹介する<sup>5)</sup>。

Fig. 6 は分級粗粉を系外に除去することを考慮した場合の基本的な閉回路と開回路粉碎システムの流れ図を示す。これについて、以下の想定により開回路粉碎の

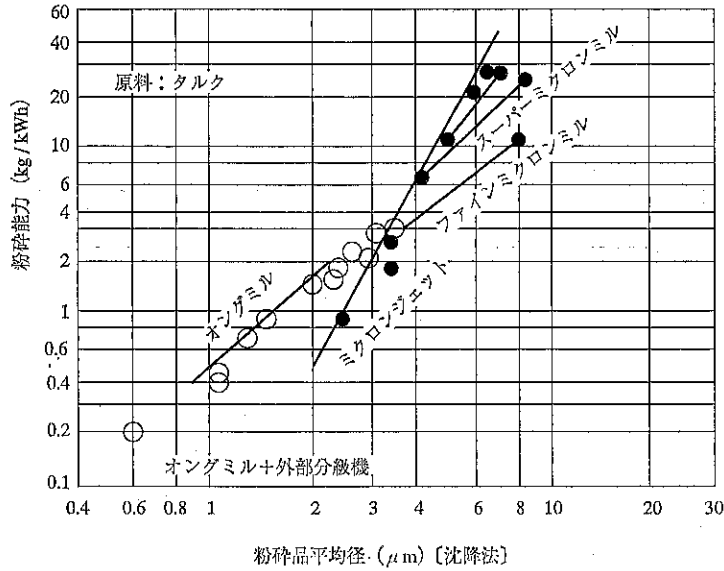


Fig. 5 粉碎能力と碎製品粒度との関係

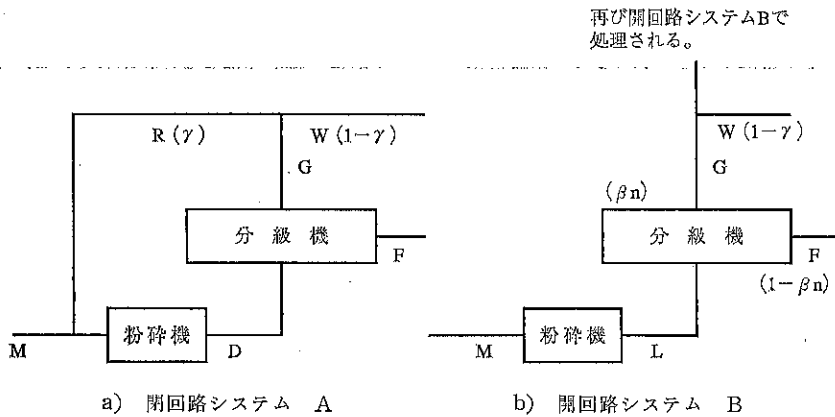


Fig. 6 粉碎分級システムにおける碎料の流れ

処理量  $L$  より閉回路粉碎の処理量  $M$  を求めることを試みた。仮定としては分級は理想的なものとし、原料は要求されているある製品粒度  $x_p \mu\text{m}$  よりすべて粗いと考え、その新原料がミル内を1回通過して粉碎された後の碎製品中には  $x_p \mu\text{m}$  以上の粗粉が  $\beta_0$  だけ残っているとする。その分級粗粉を閉回路粉碎で  $n$  回処理した際、処理量は  $L_n$  となりその碎製品は  $x_p \mu\text{m}$  以上の粒子を  $\beta_n$  含んでおり、 $\beta_n (n \geq 1)$  の値はミル内の新原料と循環粗粉の量の比によらないと仮定する。さらに閉回路粉

碎システムでは分級粗粉を  $(1-\gamma)$  だけ系外に取り出すとする。このような設定により閉回路粉碎システムのミル通過量は

$$D = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{k=0}^n \gamma^k L_k \prod_{i=1}^k \beta_{i-1}}{\sum_{k=0}^n \gamma^k \prod_{i=1}^k \beta_{i-1}} \quad (7)$$

で与えられ、システムへの新原料の供給速度は次式で次式で与えられる。

$$M = D \left\{ 1 + \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^n r^{k+1} \prod_{i=0}^k \beta_i \right\}^{-1} \quad (8)$$

また、ミルへの粗粉の循環量  $R$  は

$$R = D - M \quad (9)$$

となる。Table 1 は再粉碎を 1～3 回繰り返した場合にそれ以降の  $L_n$  や  $\beta_n$  が変化しないと仮定して求めた  $D$  と  $M$  を表している。

上述の推算法を適用した 2 つの閉回路粉碎の例を示す (Table 2)。1 つは高速回転衝撃剪断式微粉碎機スーパ

ーミクロンミルとロータ型風力分級機ミクロンセパレータの組合せ (ケース A)、もう 1 つはハンマーミルとふるいとの組合せ (ケース B) の場合である。テスト結果ならびに実験値と推算値との相対誤差をそれぞれ Figs. 7, 8, 9 に示す。

この例では Fig. 7 より新原料と分級粗粉の粉碎処理量が大きく異なること、Fig. 8 より碎料の被粉碎性は粉碎分級の繰り返し回数によって変化することが分かる。ここで、粉碎の繰り返しにより変化する粉体物性と粉碎性との関係を把握し、その機構を解明していくことが重

Table 1 閉回路粉碎処理量の実用的簡易推算式

|        | ミル通過量 $D$                                                                                                                                                        | 粉碎システム処理量 $M$                                                                                           |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 回再粉碎 | $D = \frac{1-r\beta_1}{1-r\beta_1+r\beta_0} \left\{ L_0 + \left( \frac{r\beta_0}{1-r\beta_1} \right) L_1 \right\}$                                               | $M = \frac{1-r\beta_1}{1-r\beta_1+r\beta_0} D$                                                          |
| 2 回再粉碎 | $D = \frac{(L_0+r\beta_0L_1)(1-r\beta_2)+r^2\beta_0\beta_1L_2}{(1+r\beta_0)(-r\beta_2)+r^2\beta_0\beta_1}$                                                       | $M = \frac{1-r\beta_2}{1-r\beta_2+r\beta_0-r^2\beta_0\beta_1+r^2\beta_0\beta_1} D$                      |
| 3 回再粉碎 | $D = \frac{(1-r\beta_3)(L_0+r\beta_0L_1+r^2\beta_0\beta_1L_2)+r^3\beta_0\beta_1\beta_2L_3}{(1-r\beta_3)(1+r\beta_0+r^2\beta_0\beta_1)+r^3\beta_0\beta_1\beta_2}$ | $M = \frac{1-r\beta_3}{1-r\beta_3+r\beta_0(1-r\beta_3+r\beta_1-r^2\beta_1\beta_2+r^2\beta_1\beta_2)} D$ |

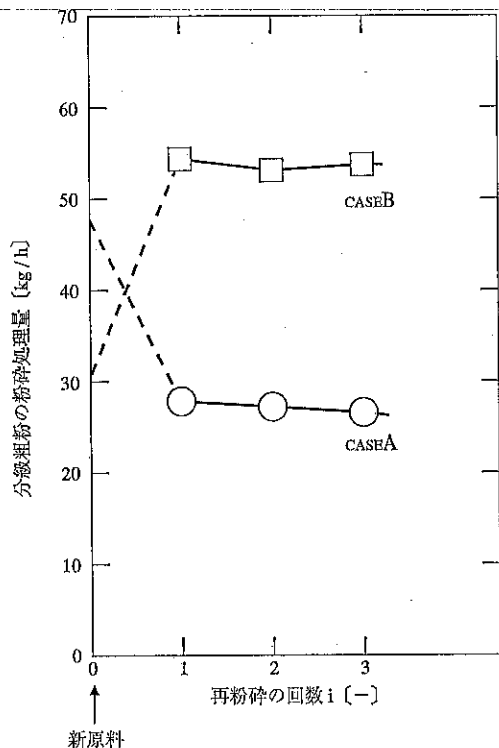


Fig. 7 粉碎分級の繰り返しによる分級粗粉の粉碎処理量の変化

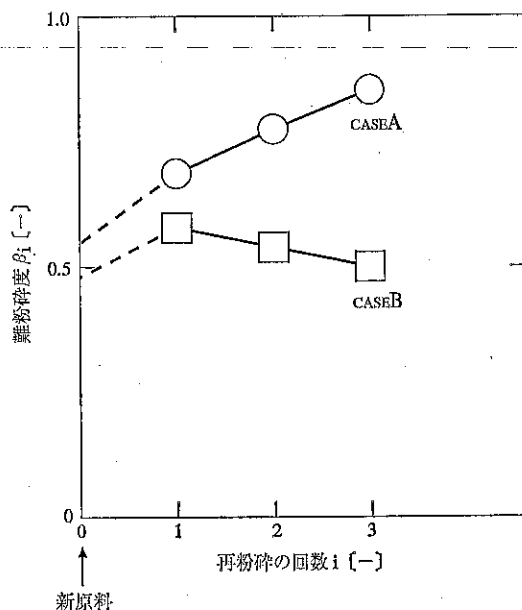


Fig. 8 粉碎分級の繰り返しによる難粉砕度の変化

要である。しかしながら、単純な粉碎シミュレーションに基づくこの方法は、粉碎機構が不明であっても、2, 3 回の閉回路テストでその閉回路システムの処理量のある程度推算するのに有効であると考えられる。

Table 2 粉砕機と分級機の仕様（開回路・閉回路粉砕システム用）

|         |   |   | ケース A                                      | ケース B                    |
|---------|---|---|--------------------------------------------|--------------------------|
| 粉       | 砕 | 機 | 高速回転衝撃剪断式ミル<br>(スーパーミクロンミル)                | スクリーン式ハンマーミル<br>(パンタムミル) |
| 型       |   | 式 | M52NC                                      | AP-B                     |
| シャフト回転数 |   |   | 4300rpm                                    | 8900rpm                  |
| 分級条件    |   |   | PSA リング L/M                                | スクリーン 2.5mm φ            |
| 分       | 級 | 機 | 風力分級機<br>(ミクロンセパレータ)                       | 円形フルイ                    |
| 型       |   | 式 | MS-1                                       | TM-70-2S                 |
| 分級条件    |   |   | ロータ回転 1500 rpm<br>風量 15m <sup>3</sup> /min | スクリーン 100 メッシュ           |
| 分級径     |   |   | 11.0 μm                                    | 150 μm                   |

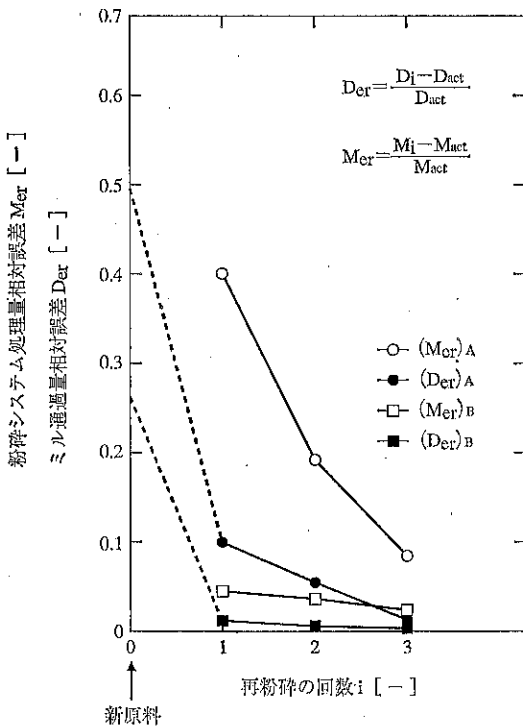


Fig. 9 ミル通過量ならびに粉砕システム処理量の推算値の相対誤差

### 3. 媒体ミル粉砕メカニズムのシミュレーション（ミクロ的アプローチ）

粉砕メカニズムのシミュレーションは粉砕機内部で粒子に作用する力に関するものと粒子自身の破壊機構に関するものとの2つに大別される。後者についても近年計算機を用いた数値解析に基づくシミュレーションが進んでいるが、ここでは前者の観点から媒体ミルにおいて媒

体間に作用する粉砕力のシミュレーション結果と粉砕速度との関係について紹介する。

#### 3.1 離散要素法の応用（振動ミルについての一例）

媒体ミルの中で特に転動ミルや振動ミル<sup>6-8)</sup>、遊星ミル等については、媒体の運動に関して様々なシミュレーションが行なわれているが最近、離散要素法と呼ばれる数値計算法が粉砕<sup>9-11)</sup>を含めた様々な分野で応用されている。これは個々の粒子に着目して、それぞれの要素間の衝突力を考慮した微分方程式を逐次計算により数値解析し、個々の粒子の運動やそれらに作用する力を求めるものである。粉砕操作にこの離散要素法を用いる場合、要素の対象としては個々の粒子あるいは粉砕媒体が考えられるが、現在のところ大型計算機でも取り扱える要素の数にはまだまだ制限があり、数が非常に多い個々の粉体微粒子を考慮した計算は困難である。ここでは比較的単純な例として、2次元振動ボールミルにおける媒体の運動と粉砕諸特性との関係について述べる。

媒体の衝突特性を Fig. 10に示すような弾性スプリン

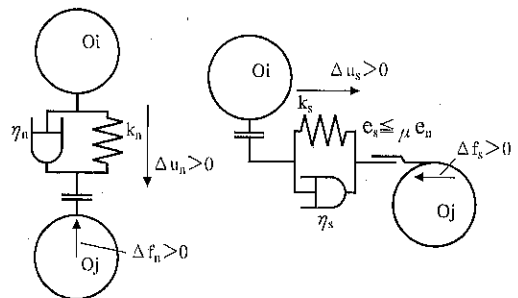


Fig. 10 スプリングとダッシュポットによる衝突のモデル化

グ(剛性定数 $k$ )ならびに非弾性ダッシュポット(粘性定数 $\eta$ )を用いて表現すると、個々の媒体についての運動方程式は下記ようになる。

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + \eta_n \frac{du_n}{dt} + k_n u_n = 0 \quad (10-1)$$

$$m \frac{d^2 u_s}{dt^2} + \eta_s \frac{du_s}{dt} + k_s u_s = 0 \quad (10-2)$$

$$I \frac{d^2 \phi}{dt^2} + \eta_s r_B^2 \frac{d\phi}{dt} + k_s r_B^2 \phi = 0 \quad (11)$$

ここで、 $u$ 、 $\phi$  はそれぞれボール(質量 $m$ 、半径 $r_B$ )の変位量、回転量を、添字 $n$ 、 $s$ は法線、接線方向を示す。本計算方法を用いると直接にボールの衝突強度と衝突頻度の分布が求められる。ボールの衝突強度が砕料粒子の破壊強度を越える、単位時間当たりの衝突回数を粉碎に有効な衝突頻度と考え、有効破碎衝突頻度 $Z_{cr}$ と呼ぶことにすると粉碎速度は $Z_{cr}$ に比例すると想定される。

従来、粉碎速度の評価に用いられてきた選択関数はかみ込み確率 $P_n$ 、かみ込まれた粒子の破壊確率 $P_f$ および衝突頻度 $Z$ の積で検討がなされている<sup>12)</sup>が、上述の考え方によると、 $P_f \cdot Z$ は $Z_{cr}$ で置き換えられ、選択関数は次式で表される。

$$S(x) = C_{sp} \cdot P_n \cdot P_f \cdot Z = C_{sp} \cdot P_n \cdot Z_{cr} \quad (12)$$

一方、粒度分布が狭い砕料を用いて第一次消滅速度式

$$\frac{dR}{dt} = -k_1 R \quad (13)$$

が成り立つ場合、粉碎速度定数 $k_1$ は選択関数 $S(x)$ と同じ意味を持つ。そこで、粉碎実験より得られた $k_1$ と

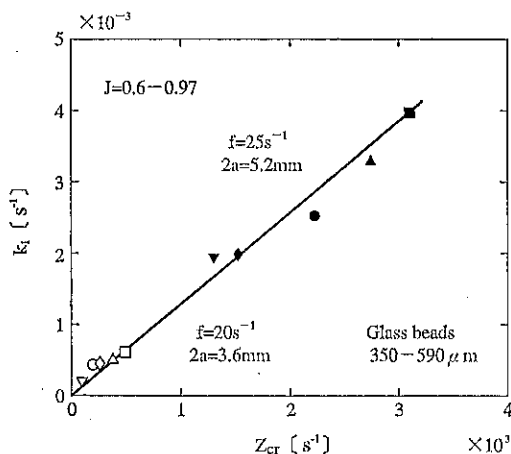


Fig. 11 粉碎速度定数 $k_1$ (実験値)と有効破碎衝突頻度 $Z_{cr}$ (計算値)との相関

ボール運動の数値計算から求められた $Z_{cr}$ との関係を見るとガラスビーズを用いて Fig. 11のような結果が得られている。これにより両者の間には振動条件や媒体充填率が異なっても対応関係が見られることから、粉碎速度をボールの衝突挙動より、相対的ではあるが程度推測することができることが明らかになってきた。

#### (1) 振動条件の影響<sup>11)</sup>

振動ミルの操作条件の中で基本的なものは振幅 $a$ と振動数 $f$ であり、ポット径や容量、媒体径や充填率ならびに粉碎機の機械的強度等を考慮して決定される。本シミュレーションの結果から、振幅ならびに振動数の変化によって、媒体の衝突強度は複雑に変化するが、衝突頻度は振幅によらず振動数によって一義的に決まることが明らかになった。

一般に振動の強度は、振動加速度 $aw^2$ と重力加速度 $g$ との比として定義される振動強度 $K$ によって表されるが、通常の振動ミルでは機械的強度の面から振動強度にある限界があるため、振幅あるいは振動数のいずれをどの程度大きくすると粉碎速度が最大になるかという問題がある。これに対して本シミュレーションによると振動強度を一定とした場合、Fig. 12に示すように通常の操作範囲では振動数を下げて振幅を上げると衝突強度も頻度も増加し、粉碎速度が増大する結果を得、同様の条件での実験結果と傾向が一致した。近年、高振幅、高振動数型の振動ミルが製作され、粉碎特性についての研究が続けられている。

#### (2) 媒体充填率の影響<sup>13)</sup>

振動ミルの粉碎速度を考える上で媒体充填率は重要なファクターとなる。媒体充填率は、通常の転動ボールミルでは30%前後が使用されるが、振動ミルでは80ないし90%の値が使用される。このシミュレーションによる

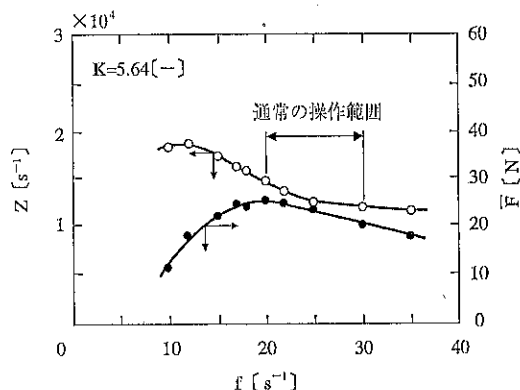


Fig. 12 振動強度 $K$ が一定の時の衝突頻度 $Z$ ならびに平均衝突強度 $\bar{F}$ に及ぼす振動数 $f$ の影響

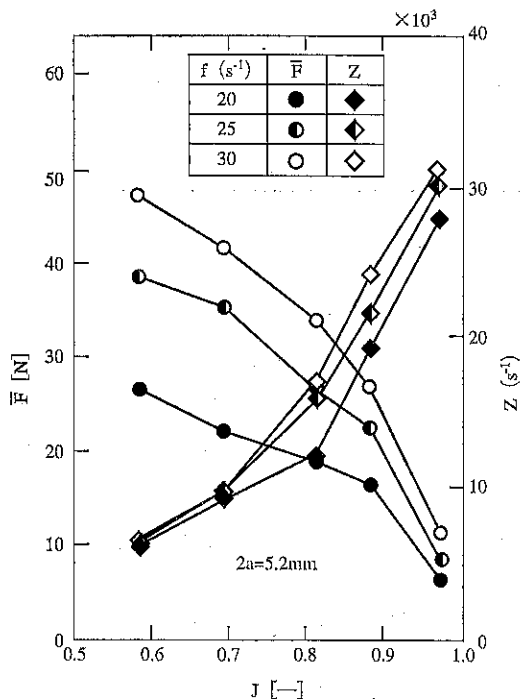


Fig. 13 平均衝突強度 $\bar{F}$ ならびに衝突頻度 $Z$ に及ぼす媒体充填率 $J$ の影響

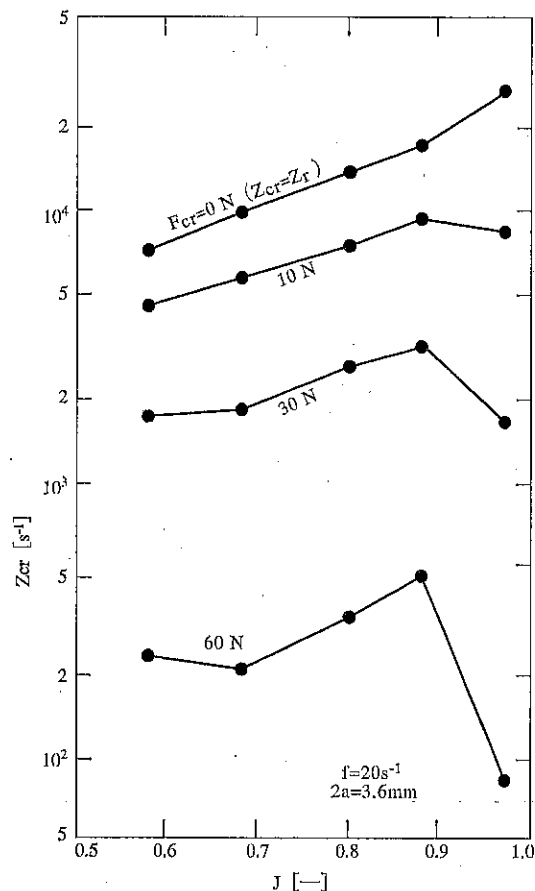


Fig. 14 各粒子破砕強度  $F_{cr}$  についての有効破砕衝突頻度  $Z_{cr}$  の媒体充填率  $J$  による変化

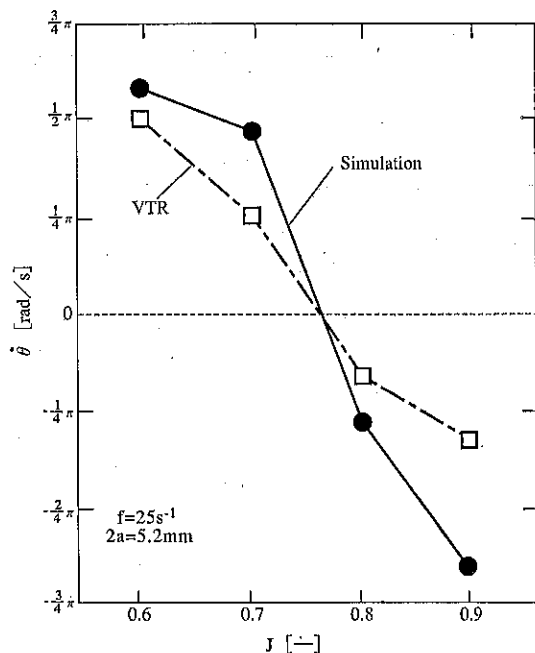


Fig. 15 媒体群循環速度 $\dot{\theta}$ の媒体充填率 $J$ による変化

と、Fig. 13 に示すように媒体充填率 $J$ が増大すると衝突頻度 $Z$ は増加するが平均衝突強度 $\bar{F}$ は減少し、最適な媒体充填率が存在することになる。最適な媒体充填率の決定には碎料粒子強度  $F_{cr}$  の考慮が必要になると考えられるが、Fig. 14 に示すように通常 $J$ が80~90%程度のある値で有効破砕衝突頻度が最大値を示す結果が得られており、経験値とのよい対応がみられる。

実際の粉砕においては、碎料粒子のミル内の運動も重要となる<sup>14)</sup>が、これに大きく作用するものに媒体群のミル内の対流的な循環運動がある。これは従来経験的にのみ知られていた現象であるが、このシミュレーション方法を用いることにより定量的に確認された。さらにこの循環速度は Figs. 15, 16 に示すように媒体充填率だけでなく媒体の摩擦係数によっても変化することが実験ならびに計算の両面から明らかになった。

### (3) 媒液粘度の影響<sup>15)</sup>

湿式粉砕においては、碎料濃度の増大や粉砕に伴う固

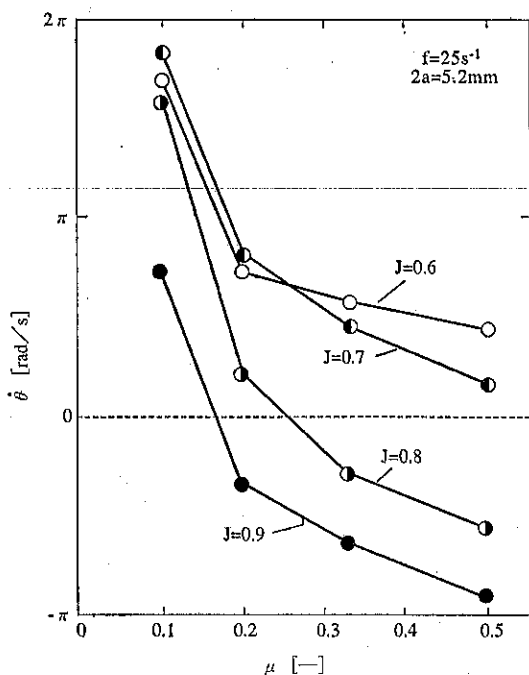


Fig. 16 媒体群循環速度  $\dot{\theta}$  に及ぼす媒体摩擦係数  $\mu$  の影響 (計算値)

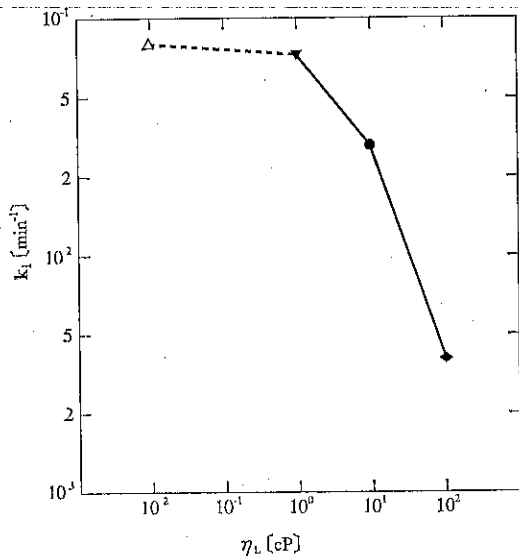


Fig. 17 ガラスビーズの粉碎速度に及ぼす媒体粘度の影響 (計算値)

体比表面積の増加によりスラリー粘度が増大し粉碎速度が低下するため、実際の湿式粉碎においては種々の減粘剤が使用されている。そこで、上述の運動方程式に媒体からの粘性抵抗を考慮し、媒体粘度が媒体の運動ならびに粉碎速度に及ぼす影響について検討を試みた。ガラスビ

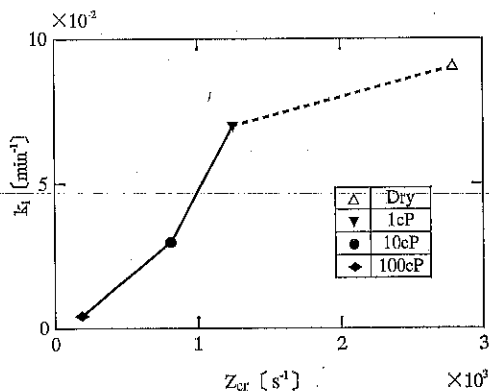


Fig. 18 液中粉碎速度  $k_1$  と有効破砕衝突頻度  $Z_{cr}$

ーズを砕料とし、水-グリセリン混合液を媒体として用いた粉碎実験により、粉碎速度は Fig. 17 のように媒体粘度と共に大きく減少したが、この傾向は Fig. 18 に示すようにシミュレーションより求めた有効破砕衝突頻度とある程度対応がみられた。

上述のように本シミュレーションにより粉碎条件が粉碎速度に及ぼす影響について実験値との対応もみられいくつかの知見が得られたが、実際の粉碎過程をシミュレートするためには砕料の存在や分布あるいはその微細化による粉体物性の変化の影響などについても検討する必要がある。また超微粉碎には小さな媒体を用いた方がよいことが明らかになってきているが、媒体径が小さくなると要素の数が急激に増えるために、現実問題として離散的な取扱いが次第に困難になってくる。その場合は媒体の運動も連続的、流体力学的に検討することや砕料粒子との相互作用も考慮する必要があると思われる。

#### 4. 終わりに

砕料の物性データさえあれば、与えられた粉碎の要求、課題に対して、シミュレーションのみで誰にでも簡単に粉碎システムの設計や最適化ができることは1つの夢である。確かに近年計算機が、速度的にも容量的にも飛躍的に進歩し、かつこれらを身近に使用することができるよう環境になってきたため、これらの計算機を用いたシミュレーションは今後益々有効になってくると考えられる。

しかしながら、粉碎現象は固体材料自体の変化を伴った非常に複雑な過程であり、実際の粉碎機内部の現象をシミュレートするためにはまだまだ解決されなければならない問題が多く残されていると考えられる。粉碎のマクロ的なシミュレーションについては実際の粉碎データの蓄積と分析により、粉碎パラメータと砕料特性や粉碎

条件との関係を把握し、シミュレーションに利用できるデータベースの構築あるいはパラメータの推算方法の確立が重要となる。一方、ミクロ的なシミュレーションについては粉碎機内の粉碎力と、粒子の破碎機構を別々に考えるのではなく、環境条件をも考慮して、両者の相互作用を検討していくが必要になってくるものと考えられる。

さらに粉碎において碎製品の粒度のみでなく、処理量や消費エネルギーの推算ならびに最適化も重要な課題であり、今後実用的な粉碎へのシミュレーションのさらなる展開が望まれるところである。

#### 参 考 文 献

- 1) 八嶋三郎編：粉碎と粉体物性，培風館，p. 156(1986)
- 2) 横山藤平，浦山清，横山豊和：粉体工学会誌，20，767 (1983)
- 3) 田中達夫：粉体プロセス入門（改訂版），工学図書（1981）
- 4) 横山藤平，猪木雅裕：化学装置，No. 3, 43 (1986)
- 5) Yokoyama, T. and T. Yamaguchi: Proc. of Inter. Sympo. on Powder Technol. '81, p. 420 (1982)
- 6) 向阪保雄，牧教雄，吉田哲夫：化学工学，37，180 (1973)
- 7) 井上外志雄：粉碎，No. 18, 50 (1973)
- 8) 桑原好孝：粉体工学研究会誌，13，601 (1976)
- 9) 橋本等，渡辺龍三：粉碎，No. 36, 4 (1992)
- 10) B. K. Mishra and R. K. Rajamani: KONA, No. 8, 92 (1990)
- 11) 横山豊和，田村希志臣，神保元二：化学工学論文集，17，1026 (1991)
- 12) Tamura, K. and T. Tanaka: Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 9, 165 (1970)
- 13) 横山豊和，白井洋，神保元二，田村希志臣：化学工学論文集，18，78 (1992)
- 14) 神保元二：化学装置，10，29 (1968)
- 15) 横山豊和，白井洋，神保元二：化学工学論文集，18，616 (1992)

特許一言メモ

No. 135

#### ——実用新案は無審査に——

工業所有権審議会の答申による特許法改正案によると、新実用新案では無審査制になり、存続期間は6年で、出願日から起算して登録料（維持年金制）をとる。

また、権利行使の場面ではその有効性の判断材料になる特許庁作成の「評価書」の添付を義務付けることとし、平成6年1月から施行されることになりそう。（特許室）

# 粉体層の吸音特性と分布定数回路を用いた

## シミュレーション

奥平 有三\*  
Yuzo Okudaira

### 1. はじめに

粒径が数 100 $\mu\text{m}$  以上の粉体粒子からなる粉体層はガラスウール、不織布、多孔質セラミックなどの一般的な多孔質吸音材料と同様、高周波数の音波をよく吸収する。これは、連続気泡内での空気摩擦などによる吸音現象である<sup>1)</sup>。しかし、平衡粒径程度まで粒径が細くなると、粉体の種類によっては、音波の入射により層方向の縦振動モードが励起され、粒子間の摩擦接触に基づく音波エネルギーの吸収がおこる。振動モードが生じる周波数は、粉体層の弾性率、かさ密度、層厚によって決まるが<sup>2)</sup>、一般的には低周波数領域 (500Hz 以下) において同厚の多孔質吸音材料より大きな吸音率を持つ。

実際の騒音問題に、粉体を素材とした吸音材の適用を考えた時、異なる粉体層の積層体や、あるいは粉体層と多孔質吸音材料との積層構造体の吸音特性を予測できれば非常に有益である。そこで、等価な音響回路を考えることにより、粉体層の吸音シミュレーションを行ったので以下に述べる。

### 2. 実験装置

#### (1) 垂直入射吸音率測定装置 (Fig. 1)

鉄製音響管内に設置された2本のマイク間の伝達関数  $H(f)$  を FFT (高速フーリエアナライザ) を用いて求めることにより、粉体層の複素音圧反射係数  $R(f)$ 、次いで吸音率  $\alpha(f)$  が(1)式、(2)式により計算される<sup>3)</sup>。

$$R(f) = \frac{P_-(f)}{P_+(f)} = \frac{H(f)e^{-jks} - 1}{1 - H(f)e^{jks}} \quad (1)$$

$$\alpha(f) = 1 - |R(f)|^2 \quad (2)$$

(ここで  $P_+(f)$ 、 $P_-(f)$  は各々、マイクロフォン "a"

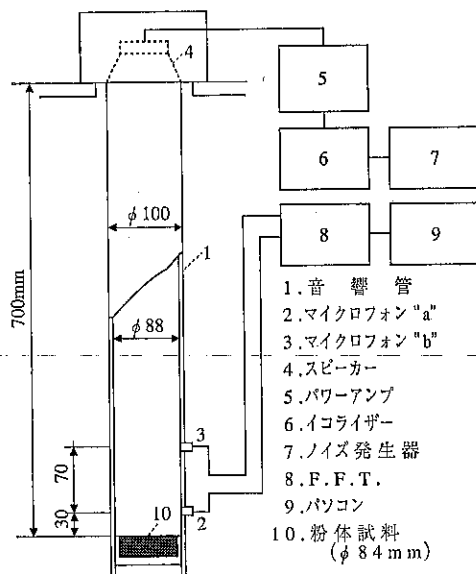


Fig. 1 垂直入射吸音率測定装置

での下方進行音波と上方進行音波の音圧信号のフーリエ変換である。 $f$  は周波数、 $k$  は波数定数、 $s$  は2本のマイクロフォンの間隔をあらわす。)

#### (2) 粉体層の吸音率測定結果

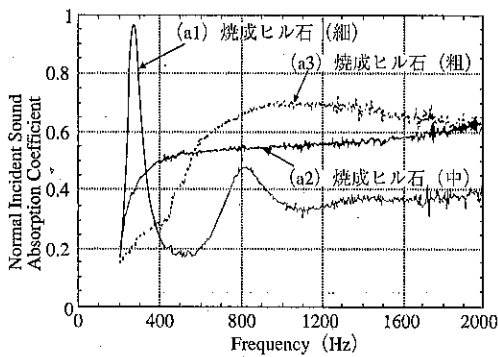
焼成ヒル石を例にとり、粒度分布を変化させた場合 (Table 1 の(a1)(a2)(a3)参照。平均粒径  $D_{50}=93.1, 332.8, 417.7\mu\text{m}$  の3種類) の垂直入射吸音率の変化を Fig. 2 に示す。平均粒径が  $93.1\mu\text{m}$  の粉体粒子からなる焼成ヒル石粉体層 (層厚 30mm) は、270Hz と 800Hz 付近に、粉体層の縦振動モードに基づく吸音のピークが存在する。Table 1 に示す、(b) カーボンブラック、(c) ホワイトカーボン、(d) 球状シリカからなる粉体層 (層厚 30mm) の吸音率特性を Fig. 3 に示したが、同様な吸音ピークが存在する。

\* 松下電工株式会社 中央研究所  
(〒571 大阪府門真市大字門真1048)  
Tel. (06) 908-1131

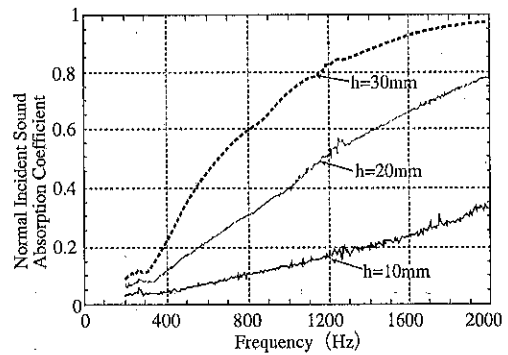
**Table 1** 実験に使用した粉体

| 記 号  | 名 称       | 粒度分布 ( $\mu\text{m}$ ) |                 |                 | かさ密度 | 真 密 度 | 粒子密度  |
|------|-----------|------------------------|-----------------|-----------------|------|-------|-------|
|      |           | D <sub>10</sub>        | D <sub>50</sub> | D <sub>90</sub> |      |       |       |
| (a1) | 焼成ヒル石 (細) | 25.1                   | 93.1            | 233.9           | 144  | 2,600 | 約 700 |
| (a2) | 焼成ヒル石 (中) | 185.0                  | 332.8           | 527.8           | 186  | 2,600 |       |
| (a3) | 焼成ヒル石 (粗) | 68.4                   | 402.9           | 673.4           | 186  | 2,600 |       |
| (b)  | カーボンブラック  | 73.2                   | 246.3           | 594.9           | 512  | 880   | 1,800 |
| (c)  | ホワイトカーボン  | 35.9                   | 107.8           | 196.5           | 207  | 360   | 2,000 |
| (d)  | 球状シリカ     | 4.8                    | 19.3            | 58.1            | 346  |       | 2,230 |

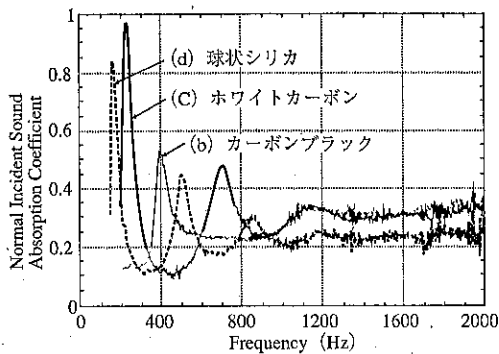
(粒度分布はレーザ回折型分析計により計測, (a3)のみ湿式。他は乾式。D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub>, D<sub>90</sub> は累積グラフによる各体積%での値。 (c) ホワイトカーボンは凝集粒子の粒径。密度の単位はkg/m<sup>3</sup>)



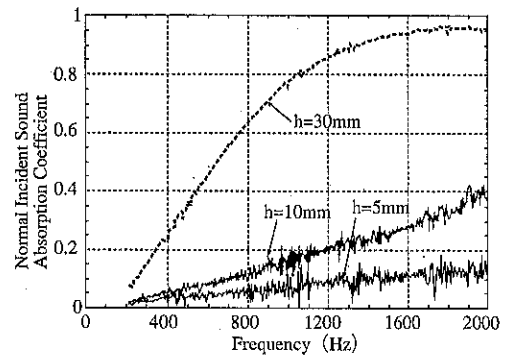
**Fig. 2** 焼成ヒル石粉体層の垂直入射吸音率 (層厚30mm)



**Fig. 4** グラスウール (JIS. 32K) の垂直入射吸音率 (層厚: 10, 20, 30mm)



**Fig. 3** 粉体層の垂直入射吸音率 (層厚30mm)



**Fig. 5** 不織布の垂直入射吸音率 (層厚: 5, 10, 30mm)

### 3. 回路法による粉体層の吸音シミュレーション

**Fig. 4, Fig. 5** に多孔質吸音材の一種であるグラスウール (JIS. 32K. 密度 32kg/m<sup>3</sup>), および不織布 (ナイロン系, 繊維径約 15 $\mu\text{m}$ , 密度 97kg/m<sup>3</sup>) の垂直入射

吸音率を示す。低周波数帯域での吸音ピークは見られないが、高周波数帯域では高い吸音率を示す。低周波数帯域で吸音ピークを持つ粉体層と多孔質吸音材とを積層することにより、現実の騒音制御に有効な低周波数吸音材が得られる可能性が考えられるがそれを検証するため、以下に示す分布定数音響回路を用いて、(粉体層・多孔

質材) 複合構造体の吸音特性の予測計算を行った。

### (1) 分布定数音響回路

Fig. 6 (a)のように断面積が一定の管内に音波を伝搬する媒質が満たされていて、その一端に音圧  $p_0$  が加わるものとする。一管軸を  $x$  軸とし、任意の位置  $x$  での軸に垂直な断面での音圧を  $p$ 、この断面を通る媒質の体積速度を  $U$  とすると、次の微分方程式が成り立つ<sup>4)</sup>。

$$\frac{dp}{dx} = -(R + j\omega M)U \quad (3) \text{式}$$

$$\frac{dU}{dx} = -(G + j\omega C)p \quad (4) \text{式}$$

ここで  $M$ : 単位長イナータンス

$C$ : 単位長音響容量

$R$ : 単位長音響抵抗

$G$ : 単位長音響コンダクタンス

$\omega$ : 角周波数

これは、電気の伝送線路の伝送方程式と同じであるから、Fig. 6 (b)のような分布定数の音響回路が書ける。媒質の伝搬定数  $r$ 、特性音響インピーダンス  $Z$  は、それぞれ次式で表わされる。

$$r = \sqrt{(R + j\omega M)(G + j\omega C)} = \alpha + j\beta \quad (5) \text{式}$$

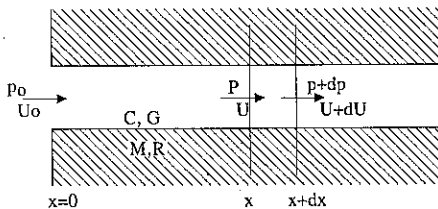
$\alpha$ : 減衰定数,  $\beta$ : 位相定数

$$Z = \sqrt{\frac{R + j\omega M}{G + j\omega C}} \quad (6) \text{式}$$

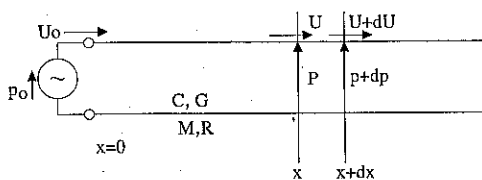
今、無限長の線路を考えれば、送電端から  $x$  なる地点の音圧  $p$  と体積速度  $U$  は次式で表わされる。

$$p = p_0 e^{-\gamma x} \quad (7) \text{式}$$

$$U = \frac{p_0}{Z} e^{-\gamma x} \quad (8) \text{式}$$



(a) 音響系



(b) 音響回路

Fig. 6 分左定数音響回路

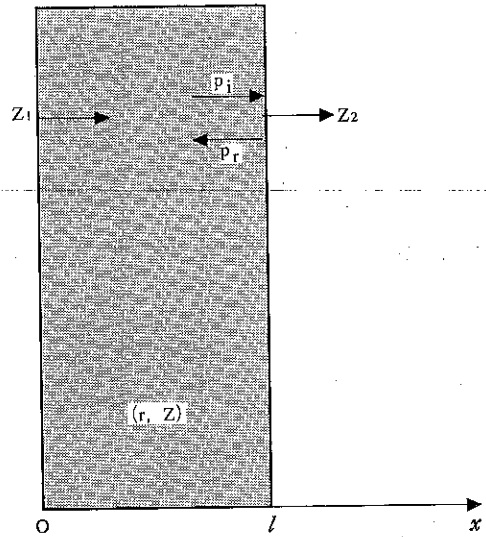


Fig. 7 単層材料中の音波伝播

### (2) 多層構造の吸音シミュレーション<sup>5,6)</sup>

まず、伝搬定数  $r$ 、特性音響インピーダンス  $Z$  を持つ均質な単層材料 (厚さ  $l$ ) が、インピーダンス  $Z_2$  の面上におかれている場合、材料表面での音響インピーダンス  $Z_1$  を求める。(Fig. 7 参照)

$x$  の正方向に進む音波の  $x=l$  における音圧を  $p_i$ 、反射して逆方向に進む音波の音圧を  $x=l$  において  $p_r$  とすると、この材料中の音波は、(7)式と(8)式より次式のよう表わすことができる。

$$p(x) = p_i e^{\gamma(l-x)} + p_r e^{-\gamma(l-x)} \quad (9) \text{式}$$

$$v(x) = \frac{p_i}{Z} e^{\gamma(l-x)} - \frac{p_r}{Z} e^{-\gamma(l-x)} \quad (10) \text{式}$$

境界条件

$$\frac{p(l)}{v(l)} = Z_2 \text{ より } \frac{p_r}{p_i} = \frac{Z_2 - Z}{Z_2 + Z}$$

これを(9)式(10)式に代入することにより  $Z_1$  が求まる。

$$Z_1 = \frac{p(0)}{v(0)} = \frac{Z Z_2 \cos h\gamma l + Z \sin h\gamma l}{Z_2 \sin h\gamma l + Z \cos h\gamma l} \quad (11) \text{式}$$

材料を剛壁に密着した場合、 $Z_2 = \infty$  と表わすことができるので(11)式は次式のようになる。

$$Z_1 = Z \cot h\gamma l \quad (12) \text{式}$$

次に Fig. 8 に示す多層構造の場合を考える。それぞれの伝搬定数と特性音響インピーダンスがわかれば、(11)式と(12)式を用いることにより、 $Z_n$  から  $Z_1$  まで順に求めることができる。多層構造の表面インピーダンス  $Z_1$  から、音圧の反射係数  $R$ 、吸音率  $\alpha$  が次式により求まる。

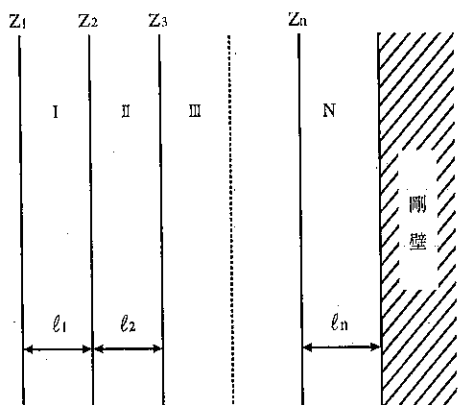


Fig. 8 多層吸音構造

$$R = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_1 + Z_0} \quad (13式)$$

$Z_0$ : 空気の音響インピーダンス

$$\alpha = 1 - |R|^2 \quad (14式)$$

### (3) 伝搬定数と特性音響インピーダンスの求め方

材料の伝搬定数と特性音響インピーダンスがわかれば、それらを積層した構造の吸音率が計算できる。Fig. 1に示した垂直入射吸音率測定装置を用いて求めた音圧の反射係数  $R(f)$  (11式) から、表面インピーダンス  $Z_1$  が次式により計算できるので、これから材料の伝搬定数  $\gamma$  と特性音響インピーダンス  $Z$  を以下に示す手順で求めることができる。

$$Z_1 = Z_0 \frac{1 + R(f)}{1 - R(f)} \quad (15式)$$

まず、Fig. 9に示すように材料の背後に空気層を設

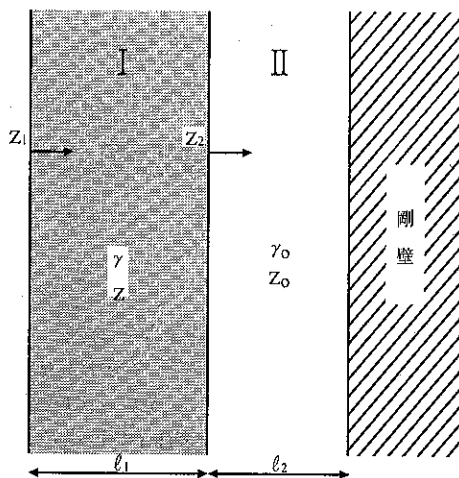


Fig. 9 背後空気層を設けた吸音層

けた状態での表面インピーダンス  $Z_{1,a}$  を垂直入射吸音率測定装置により計測する。

$$Z_{1,a} = Z_2 \frac{\cos h\gamma l_1 + Z \sin h\gamma l_1}{Z_2 \sin h\gamma l_1 + Z \cos h\gamma l_1} \quad (16式)$$

但し  $Z_2 = Z_0 \cdot \cot h\gamma l_2$

$\gamma_0$ : 空気の伝搬定数

次に、空気層がない状態、すなわち剛壁に密着した場合の表面インピーダンス  $Z_{1,b}$  を計測する。

$$Z_{1,b} = Z \cot h\gamma l_1 \quad (17式)$$

(16式と(17式を連立させることにより、材料の伝搬定数  $\gamma$  と特性音響インピーダンスを求めることができる。

### (4) 計算結果

前述の方法を用いて求めた、球状シリカとナイロン系不織布（単独の吸音率特性は各々Fig. 3とFig. 5）の伝搬定数と特性音響インピーダンスの値をTable 2に示した。（250Hzと500Hzの値を求めたが、吸音率の計算には250Hzの値を用いた。）

Table 2 球状シリカ (Table 1) と不織布の伝搬定数と特性音響インピーダンス

伝搬定数:  $\gamma$

|        |    | 250Hz | 500Hz  |
|--------|----|-------|--------|
| 球状シリカ  | 実部 | 8.15  | 27.08  |
|        | 虚部 | 82.86 | 175.73 |
| 不織布シート | 実部 | 21.47 | 25.07  |
|        | 虚部 | 12.10 | 23.08  |

(単位:  $m^{-1}$ )

特性音響インピーダンス:  $Z$

|        |    | 250Hz | 500Hz |
|--------|----|-------|-------|
| 球状シリカ  | 実部 | 18.17 | 11.91 |
|        | 虚部 | -1.64 | -2.21 |
| 不織布シート | 実部 | 2.36  | 2.20  |
|        | 虚部 | -2.83 | -1.73 |

(単位:  $\rho C$ ,  $\rho$  は空気の密度,  $C$  は音速)

この値を用いて、Fig. 10に示すような二層構造体の吸音率特性を計算する。各々単独での吸音率をFig. 11に、二層構造体の吸音率の計算値と計測値をFig. 12に比較して示す。球状シリカ粉体の単独層（層厚7mm）では、700Hz付近に吸音ピークが見られるが、不織布との二層構造体にするにより吸音ピークが200Hz付近

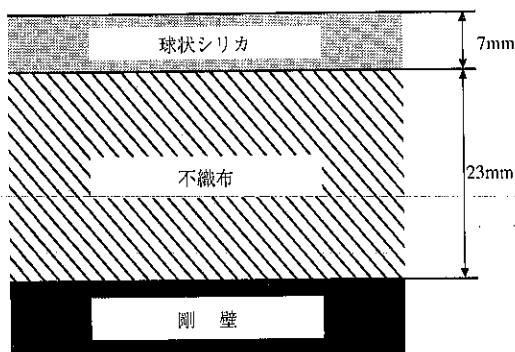


Fig. 10 粉体層（球状シリカ）と不織布の2層構造体

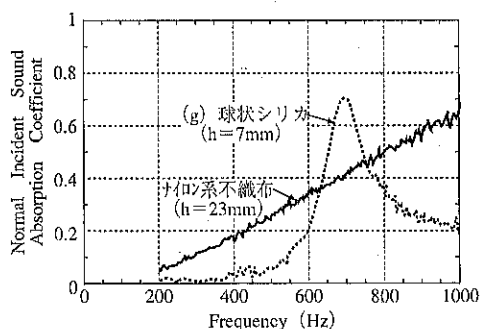


Fig. 11 粉体層（球状シリカ）、及び不織布層単独の垂直入射吸音率

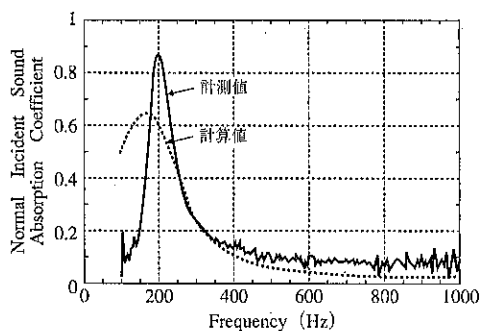


Fig. 12 粉体層と不織布の2層構造体の垂直入射吸音率（計測値と計算値の比較）

に移るが、その傾向が分布定数音響回路を用いたシミュレーションにより、よく表わされていることがわかる。また Fig. 13 に示す多層構造体（球状シリカ層9層、ナイロン系不織布層8層）の吸音率の計算値と計測値を Fig. 14 に示したが、ほぼ傾向は一致しており、本方法が粉体の積層複合構造体の吸音性能の予測に有効であるといえる。

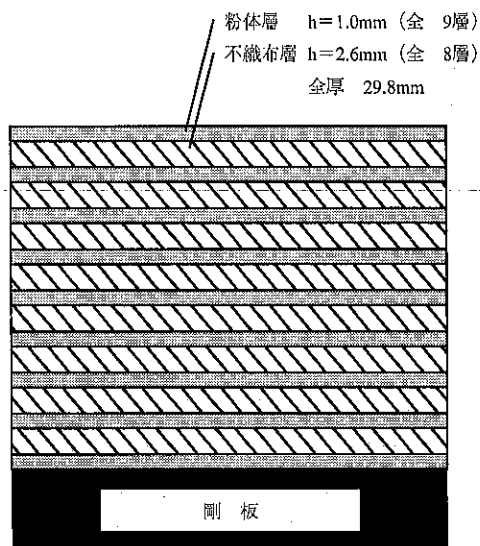


Fig. 13 粉体層（球状シリカ）と不織布の多層構造体

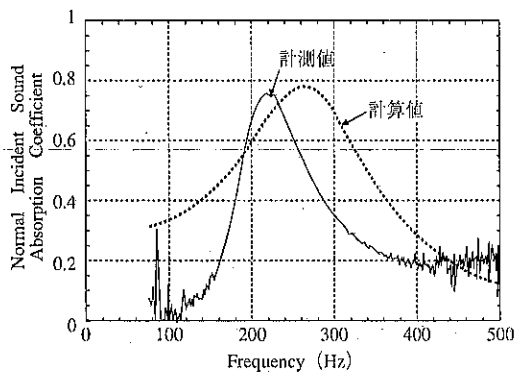


Fig. 14 粉体層と不織布の多層構造体（全17層）の垂直入射吸音率

#### 4. おわりに

粉体層の共振現象を利用することにより、多孔質吸音材が不得意とする低周波領域の音波を効率的に吸収することが可能である。また、粉体を素材とした吸音材の吸音率設計に分布定数回路を用いたシミュレーションが有力な武器になりうる。

#### 参考文献

- 1) Beranek: Noise Reduction, Mc-Graw-Hill (1960)
- 2) 奥平, 佐藤, 宮南他2名: 大阪府立大学ニューフロンティア材料研究会第52回講演会資料, (1992)

- 3) Chung. Y. J. and Blaser. D. A.: Transfer Function Method of Measuring In-duct Properties, J.A.S.A. 68(3), pp. 907-921 (1980)  
4) 電気通信学会編: 電気音響振動学, コロナ社.

- 5) C. Zwicker & C. W. Kosten: Sound Absorbing Materials, Elsevier (1949)  
6) 前川純一著: 建築音響, 共立出版 (1982)

特許一言メモ No. 136

——研究者にも特許研修——

中外製薬㈱は医薬品研究者の研修項目に特許制度や研究企画、生産コスト計算などを新たに組み入れた。基礎研究の段階から最終製品のイメージを意識することで、有効物質を発見しながら研究や生産・発売を途中で断念するリスクを軽減するのが狙い。同社は昨年、米国のベンチャー企業に特許紛争で敗れた経緯がある。このため経営陣だけでなく、研究者一人ひとりの能力を底上げすることで海外でも通用する医薬品開発を目指す。

同社の場合、研究職の配属後の研修は、まず発見した有効成分が薬として発売されるまでのプロセスを解説し、さらに研究者には直接関係しない臨床試験、厚生省への製造承認申請や認可のプロセスを中心に行っていた。今回、これにフォローアップ研修を体系的に整理して、実用化に力点を置いた項目を加えた。

目玉である特許制度研修は特許部から講師を招き、初歩的な特許の仕組みや、特許法の解説から始め、その後、中堅クラス向けにケーススタディーを重ね、特許の出願や取得のノウハウ、特許情報の解釈を蓄積していく仕組み、それに係争につながりやすい海外企業や国内大

学との共同研究における特許取得の手法にも焦点をあてる。

さらに企画意識、生産コスト意識の定着も重視する。これによって臨床試験を担当する開発部門、営業部門との連携を強化するねらいがある。医師が治療の現場でどういう医薬品の開発を望んでいるか、薬価（厚生省が決定する医薬品価格）を想定した場合、生産プロセスが採算に合うかどうかなどを念頭に置くことで、各自の研究成果がムダにならないよう注意させる。

(日経平 4.12.21より)

研究開発の研究者や技術者にも特許制度に関する法知識の習熟は必須である。単に特許担当者にまかせておけばよい、という姿勢では決して真に強力な特許にはならない。研究・開発技術者と特許担当者が一体となつてつくり上げた特許は、より広い視野に立った、長期の権利主張に耐える完成度の高い新技術ともなり、研究・開発技術者にとっても次の研究開発へのステップを自信あるものにしていくと思う。

(特許室)

特許一言メモ No. 137

——著作権法の改正案——

コンパクトディスク(CD)などから私的に録音・録画することを前提に、機器やテープの価格に著作権使用料を上乗せすることを主な内容とする著作権法の改正案が衆議院本会議で可決され、成立の見通しとなった。

今の著作権法では、音楽や映画を家庭などで録音・録画するのは原則的には無償でできる。しかし、高品質の録音・録画ができるデジタル機器が開発・販売され始め、今後の普及が見込まれるため、文化庁が「著作権者

の権利侵害の度合が高まることが予想される」として、国会に改正案を提出していた。

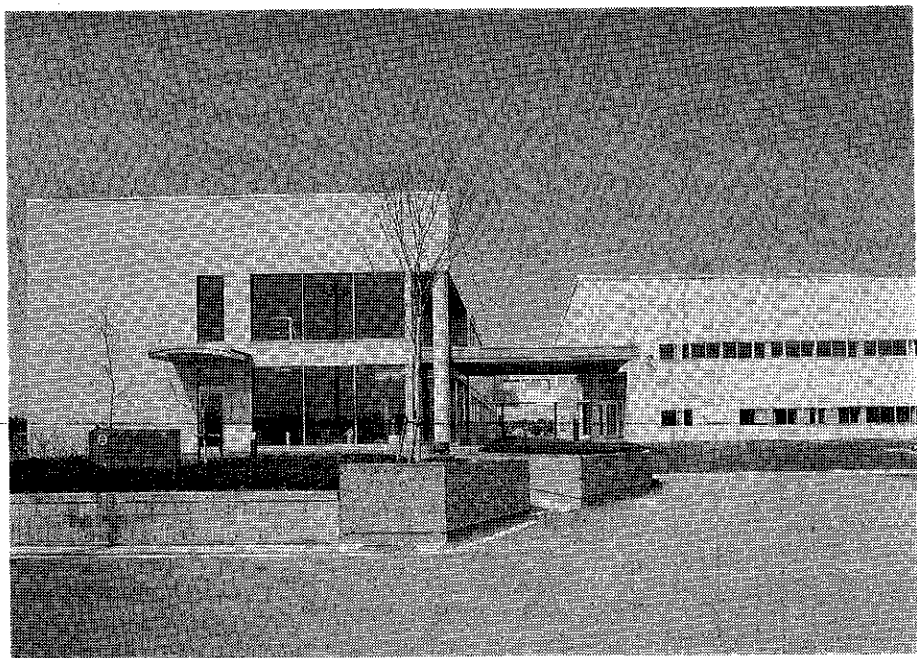
機器のメーカーが使用料を価格の一部として集め、日本音楽著作権協会などをつくる指定管理団体に納めた上で、同団体が作曲家ら著作権者に分配する仕組みになっている。関連業界の話し合いの結果、上乗せ価格は制度導入から2年間、出荷価格の1%が予想されている。

(朝日 平4.12.2より)

(特許室)

## つくば粉体技術開発センター

東京・粉体システム事業部\*



### はじめに

つくば粉体技術開発センターの竣工式及び竣工披露祝賀会が、去る4月12日(月)、当センター内で盛会に行われました。これまで東日本地区の皆様にご利用いただいております千葉県柏市の粉体技術センターは近年手狭となり、また設備も時代の新しいニーズに応えるには十分ではなく、ご迷惑をおかけしておりましたが、つくば粉体技術開発センターは粉体技術の試験研究設備としては、世界一の規模と内容を誇れるものに致しました。

\* ホソカワミクロン株式会社

(〒170 東京都豊島区東池袋3丁目1番1号<サンシャイン60>)

Tel. (03) 3986-8661

### 1. つくば技術開発センターとは?

#### (1) 粉体プロセス技術の高度なご要望にお応えします。

お客様の高度で多様化したご要望に対し、多種類の優れたハードウェアと豊富なソフトウェアを駆使し、最も合理的かつ効率的な製法を導くための場を提供致します。

ホソカワグループの基本的な粉体プロセス装置70種が3,700m<sup>2</sup>のエリアに配備されており、単体の機器のみならず、システムとしても実験が可能になっています。

粉碎/分級/乾燥/混合/造粒/集塵/供給/排出/輸送/測定/メカノフュージョン

## (2) 粉体プロセスの付帯設備も充実しています。

### ①クローズドサーキット操作が可能です。

雰囲気 ( $N_2$ ガス,  $A_r$ ) 制御された粉砕、分級、メカノフュージョンなどの実験が出来ます。これにより、酸化、粉爆、発火、吸収などの問題が解決できます。

### ②低露点、低油分の圧縮空気が使用できます。

大気圧下空気露点 $-17^{\circ}C$ 、空気油分0.1ppmのコンプレッサーを設置し、粉砕、乾燥などのさまざまな実験にご利用いただけます。

### ③高温の実験が可能です。

最高圧力  $10Kg/cm^2G$ 、 $20Kg/cm^2G$  のそれぞれのボイラー、最高温度 $320^{\circ}C$ の熱媒ヒーター及び温水が使用でき、温度幅の広い熱実験が可能となっています。

### ④冷風・熱風を用いた実験ができます。

冷風発生機、熱風発生炉を使用した、粉砕、分級、乾燥などのさまざまなケースに対応できます。

### ⑤テストのスピードアップをはかります。

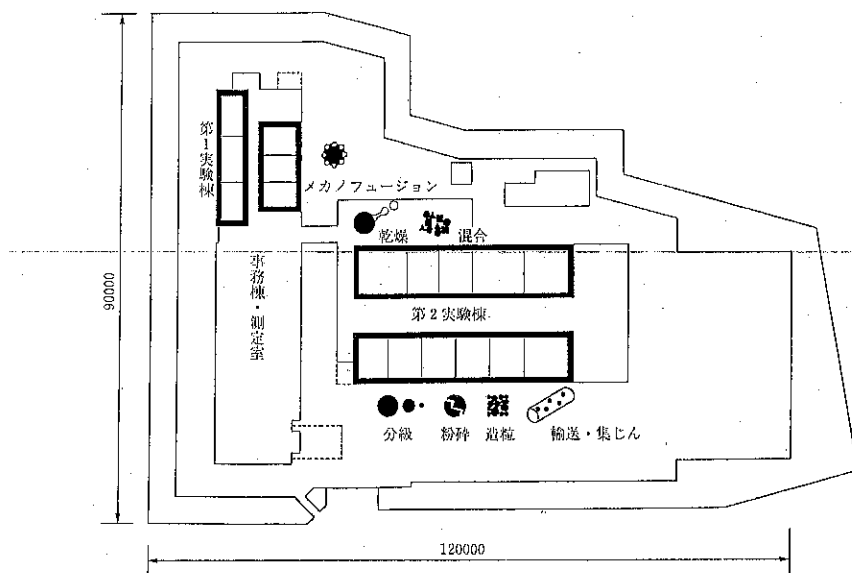
データ処理システムの整備、データバンクの利用などにより、テストの合理化、省力化を行います。

### ⑥粉体の基礎物性測定ができます。

粒度測定をはじめとして、各種粉体物性を評価するための基本的な測定装置を備えています。また、粉体物性測定のご相談にも対応いたします。

### ⑦環境問題に最も配慮しました。

実験棟にはプッシュ・プルの集塵設備を設置し、場内の空気の流れを制御することにより粉体の飛散を防ぐようにしました。場内の暖房もこの設備により行われます。また、洗浄水は水処理装置により、完全にリサイクルされます。



つくば粉体技術開発センター配置案内

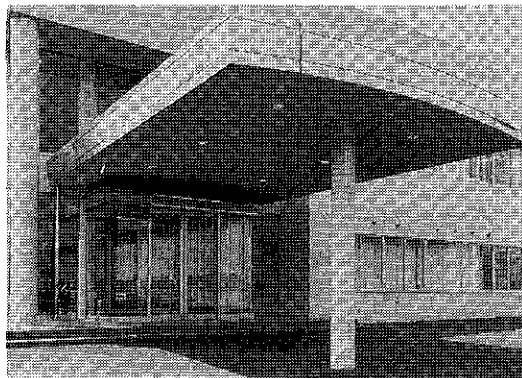


Photo. 1 事務棟玄関

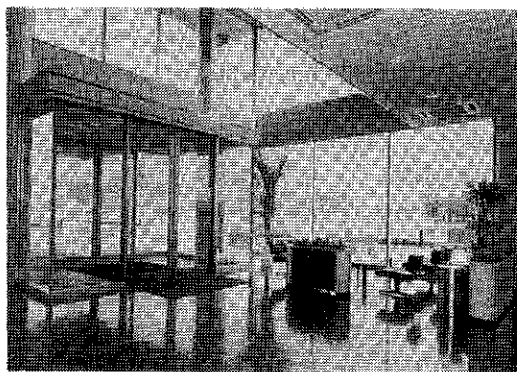


Photo. 2 事務棟1階ロビー

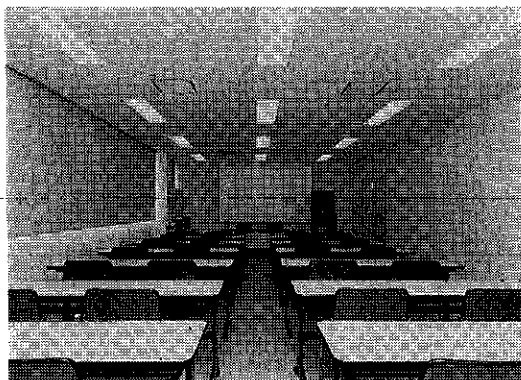


Photo. 3 事務棟2階会議室

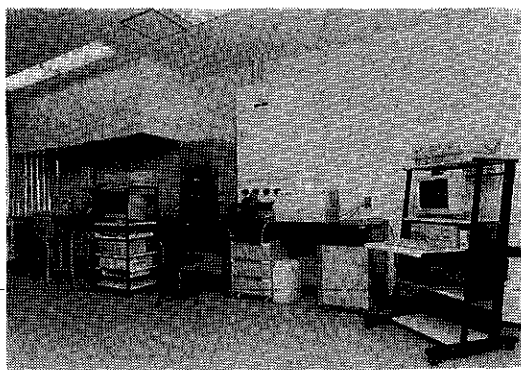


Photo. 4 測定室の一角 (写真は粒度測定装置)

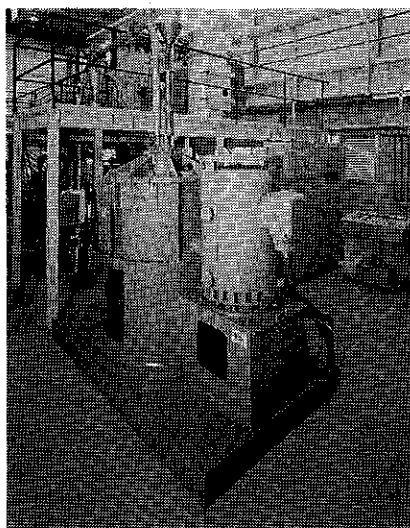


Photo. 5 第1実験棟の一角  
(写真はメカノフュージョンシステム AM-80F)

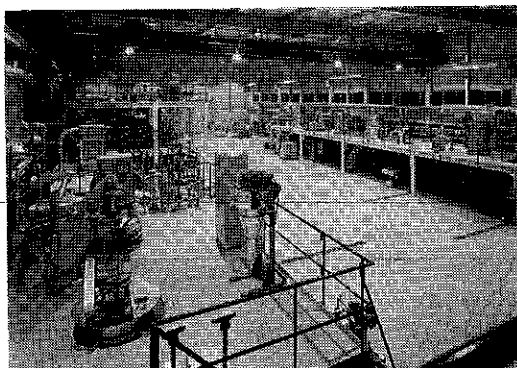


Photo. 6 第2実験棟  
(向って左側が乾燥ライン, 右側が粉碎・分級ライン)

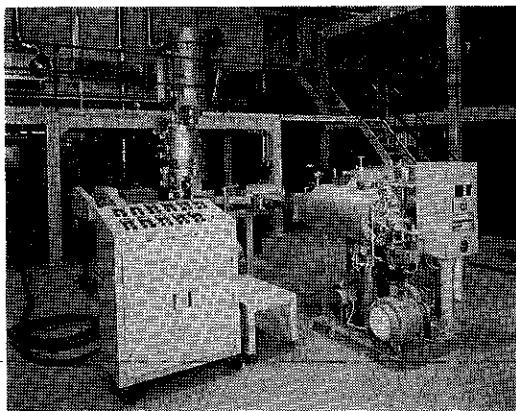


Photo. 7 第2実験棟・乾燥ラインの一角  
(写真はマイクロドライヤ)

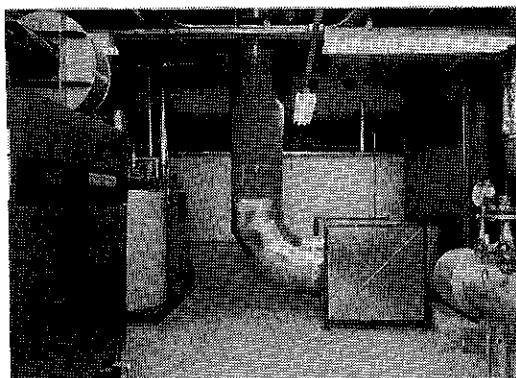


Photo. 8 第2実験棟 ボイラー・コンプレッサー室  
(10 及び 20Kg/cm<sup>2</sup>G ボイラー, 熱媒ヒータ,  
コンプレッサー, 場内暖房設備を設置)

## 2. 竣工式

竣工式及び竣工披露祝賀会は、表にみるようなスケジュールで進められました。竣工式(神事)は、来賓、建築関係者、社長以下当社役員・関係者18名の出席のもと厳粛な中、滞りなく行われました。

竣工式の後、ご招待客へのセンター見学会が行われ、場内に設置された数多くのテスト機器・写真及びビデオ等を見て頂きました。ご招待客からは、まるで粉体工業展のようであると言った声も聞かれ、予想以上の好評な企画となりました。

午前11時30分、竣工披露祝賀会が第2実験棟にて、約500名の出席のもと、司会者の開会の辞から始まりました。まず社長より、「研究所の柱は屋根を支えるためにあらず、研究のための支柱でなければならない。昭和33年に設立された岐阜県粉体工学研究所のこの設立精神は、つくば粉体技術開発センターに生かされ、今後オリジナリティーの高い研究とそれに適した先端的な建物と設備・機器でお客様のニーズに対応していきたい」といった内容の挨拶がありました。

来賓者のご祝辞、鏡開きの後、神保元二先生のご発声で乾杯が行われ祝宴となり、ご招待客との懇親をさらに深めることができました。多数のお客様からつくばセンターの今後の発展に暖かいご声援を受けながら竣工祝賀会は無事閉会となりました。

#### 竣工式／竣工披露祝賀会

|         |             |
|---------|-------------|
| 竣工式（神事） | 10:00～10:30 |
| センター見学会 | 10:30～11:30 |
| 披露祝賀会   | 11:30～13:30 |

##### 【式次第】

- 一、開会の辞
- 一、社長挨拶
- 一、つくばセンター所長紹介
- 一、来賓祝辞
  - 茨城県知事 竹内 藤男様
  - つくば市長 木村 操様
- 一、鏡開き
- 一、乾杯
  - 名古屋大学工学部 神保 元二様
  - 名誉教授
- 一、中締め
  - 茨城県県議会議員 塚本 育造様
- 一、閉会

以上

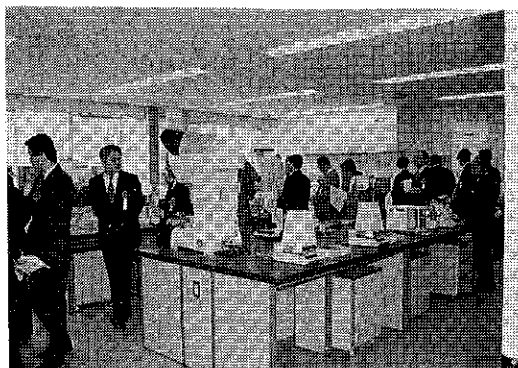


Photo. 9 センター見学会（測定室）

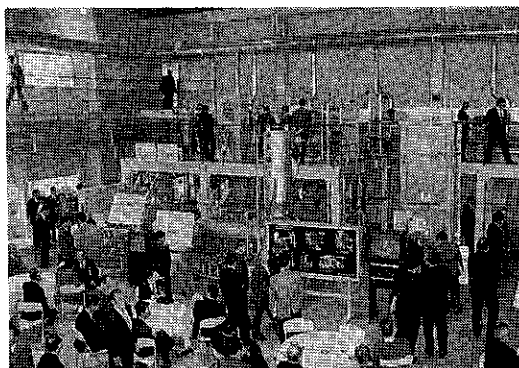


Photo. 10 センター見学会（第2実験棟）

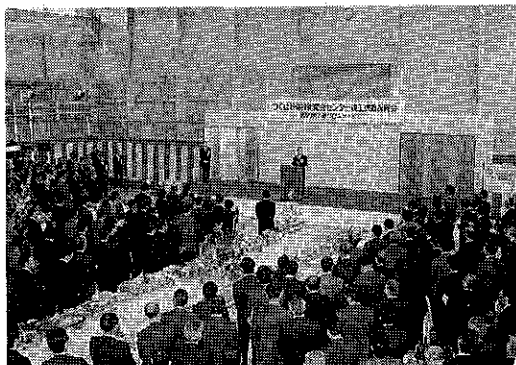


Photo. 11 竣工披露祝賀会社長挨拶



Photo. 12 鏡開き

#### おわりに

つくばセンターは、豊立勝二所長を中心に、現在総勢25名のメンバーで活気に満ちて仕事をしています。粉体のことな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、ノウハウ、データベースがお客様のニーズに迅速にお応えし、効果的な解決方法を提案致します。

つくばセンターは、お客様と一緒に新しい粉体プロセスを考えます。

（つくば粉体技術開発センター所在地）

〒300-32 茨城県つくば市篠崎字東田2345番地1  
TEL 0298-64-3961代 FAX 0298-64-8822

# 江戸期鉱山で使われた粉碎道具

——かなめいし  
——砕女石について——

鶴田 榮一\*  
Eiichi Tsuruta

## 1. はじめに

標題のようなテーマについて筆者が関心を持つようになりましたのは、何年か前になります。筆者はもともと顔料（無機）を専門として、その研究、生産に携って来たことから、古い時代の顔料にも興味を持っていました。神社の社殿や、寺院の伽藍に施され、幾星霜も経た今日猶鮮やかに残る彩色を観るにつけ、或は考古学の世界から発見されてくる、幾世紀も昔の古墳の壁画などの色彩を観るにつけ、いつの間にか古い顔料への興味が醸成されて行っていたようです。しかし、それは矢張り天然の岩絵具は素晴らしいと云う驚きと、感嘆の域を超えるものではありませんでした。ところが筆者の住んでいる地区で、昔、紺青や緑青が採取されていたと云う話を地元の人から耳にしました。前述のようにもともと古い顔料にも関心が芽生えていたことから、その話は筆者の好奇心を動かすには充分なるインパクトのあるものでした。早速、休日の殆んどを振り向けてその問題に取り組むことになりましたのは云うまでもありません。

- (1) 多田銀銅山と顔料に関する資料の調査
- (2) 多田銀銅山の現地調査、出来れば、紺青、緑青の顔料となる鉱石、藍銅鉱、孔雀石の採取
- (3) 江戸期に於ける紺青、緑青の製法の調査と、その方法に従って実際に紺青、緑青の製造を行ってみる。即ち江戸期の顔料製法の追試（再現）を行ってみる。そして出来得れば、その自作の顔料を使って絵を画いてみる。

と云う計画を樹てました。幸い多田銀銅山の極く近くに住んでいる筆者にとって、現地調査などには極めて恵まれた条件下にある訳です。弁当を持って家を出ますと、

そこは筆者の調査対象のフィールドなのです。筆者は以前鉱山会社（産銅メーカー）に勤めておりましたことから、鉱山については、或る程度の雰囲気を理解しておりましたし親しみも持っておりました。また顔料を専門として来たため、前述のように古い顔料にも興味をもち、銅鉱山には紺青や緑青の原石である藍銅鉱〔Azurite  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 〕や孔雀石〔Malachite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 〕が産出することから「鉱山と顔料」と云うテーマにも興味を持っていた訳です。ところで、その藍銅鉱や孔雀石が、筆者の住んでいるところから、江戸期に掘られていたと云うことで、次第に限りなく興味を持つようになっていったのです。そして遅々としてではありますが、調査が進むうちに標題の「砕女石」もその調査の中に関連のあるものとして、その対象になって来ました。後述致しますが、江戸期鉱山で鉱石を砕く台として使用された石が砕女石で、これが矢張り、紺青や緑青の顔料を造るとき道具の一つとしても必要だったのです。そこで今回は江戸期の鉱山で、鉱石粉碎に使用された道具の一つとしての砕女石について、今迄の調査の中から若干の紹介をしてみたいと思います。

多田銀銅山は兵庫県川辺郡猪名川町を中心に、宝塚市、川西市、大阪府豊能郡の広い地域にわたり、東西南北十数キロメートル四方に及ぶ静かな山里に残る、平安朝時代からの鉱山です。伝承的には奈良の盧遮那仏建立の際には、銅を献上したと云う江戸時代の記録もあります。多田銀銅山は鉱山史の上でも著名な鉱山で、その全容は小葉田先生の著書<sup>1)2)</sup>に詳しく述べられております。また「多田銀銅山と顔料」につきましても拙著<sup>3)</sup>がありますが、本稿を簡潔に纏めるためそれに譲ることと致します。

## 2. かなめからめ

江戸期の銀山や銅山では、鉱石を坑内から掘り出し、えぶ（Fig. 1 参照）と称する藤の蔓などで編んだ籠に

\* 大東化成工業株式会社  
（大阪市旭区赤川1丁目6番28号）  
Tel. (06) 922-1631

鉛(鉍石)を入れ、えぶ引き、手代、負子、或は歩賃負などと云う人達によって、金場、碎小屋、鏈建場、勝場などと云われる作業場へ運び出されます。運び出されてきた鉍石は素石(脉石)をもっているため、これを出来るだけ取り除き鉍石品位を上げる必要があります。通常銅鉍石などは硫化鉍ですから、これを焼成して硫黄を除き、銅品位を上げるための焼成工程があります。そのため、焼成し易いように適度の大きさに粉碎する必要があります。鉍山により(焼成方法の相違)、また鉍山により、その砕く大きさには相違があります。拳大の鉍石を1回の焼成で20~50トン、1ヵ月位を要し処理する方法もあります。多田銀銅山では、約10日焼き冷却するのに10日を要して取り出していました。通常親指の頭程度から大豆の大きさ程度であったようです。この鉍石を砕き選鉍する作業を碎女と云っておりました。同じ碎女と書き関東以西ではかなめですが、関東以北ではからめと云っておりました。また碎女と漢字を当てますが、碎と一字で書いている場合もあります。資料によりますと、佐渡ヶ島では両方の呼称がありました。これは両地区からの技術移転の歴史を残す証左と云うことが出来ると思います。事実、技術集団の移動が行なわれるのは鉍山の常態でした。鉍山の盛衰により、その移動の行なわれた例が多かったようです。

この作業種が通常かなめ、からめでありましたが、またこれに従事する人達もかなめ、からめと呼ばれていました。そのとき鉍石粉碎の台として使用された石がかなめ石、からめ石であった訳です。漢字ではどちらも碎女石と書きます。これらの言葉は現在の生活からは全く耳にすることはありません。当時としても、それは唯限られた鉍山と云う社会に於いて、そこで生業を樹てていた技術集団の世界のみに存在していたものと思います。

かなめ、からめも最早通常の生活の世界からは全く消えてしまった訳ですが、秋田県、岩手県などに民謡として唄い継がれてきたからめ節がありました。1990年秋、阿仁鉍山(秋田県)の調査で始めて阿仁からめ節のあることを知りました。その後の調査で鹿角市(秋田県)にはからめ節の保存会のあることなどを知ることが出来ました。これは鉍山の作業唄として、鉍石の掘り出しや、碎女工程の作業の中から自然に生れた労働歌ということだと思います。始めてこのからめ節のあることを知り、しかも唄い継がれていることを知ったとき、碎女石について調査を行っていた筆者には素晴らしい情報で感激したのを覚えています。最早、資料館や郷土館の中にのみ残されている言葉と思っていたからめが、唄い継がれた民謡の中にも残されておりました。単に古文書の中に残っていると云うのではなく、猶現在、唄われていると云うこと

は、江戸期の鉍山で働いていた人達の生命が、今猶自然の風土の中に守られて生きているように思われるのです。からめ節は此の地方一円に多くの類歌が尾去沢鉍山、小坂鉍山、阿仁鉍山、盛岡市八幡町地方などのほか南部金流し唄などとして多数ありますが詳細は割愛し、阿仁からめ節を次に示します。

#### 阿仁からめ節(金山唄)

からめからめと 親父がせめる  
なんぼからんでも からみたてならぬ  
ハア ドッコイ ドッコイ

直利親父の 床場を見れば  
黄金万貫 富士の山  
ハア ドッコイ ドッコイ

阿仁の二の又 江戸より広い  
姉のたが緒(簪緒)が 小紫  
ハア ドッコイ ドッコイ

鴉来て啼く 床場の屋根で  
お山繁昌と いうて啼く  
ハア ドッコイ ドッコイ

金の牛子に 錦の手網  
わしも引きたや 引かせたや  
ハア ドッコイ ドッコイ

このような作業唄を唄いながら碎女石の前で次項で述べますような「多くは女の所作なり」「老人婦女の業なり」と云う江戸期の鉍山図会、Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3のような作業が行なわれていたのでしょうか。筆者は庭の碎女石の前に対峙しますと、こんなからめ節が聞えてくるように思えたり致します。

### 3. 江戸期の鉍山図会に見る碎女石

江戸期の有名な鉍山については、絵巻物等の残されている例が多くあります。それは往時の鉍山の経営、技術、或は鉍山社会の様子等を知る上で極めて貴重な資料です。本稿で取り上げている碎女石について、たまたま画かれているその例を挙げてみることに致します。

#### 1. 日本山海名物図会

これは宝暦4年(1754)に刊行されたものですが、これには鉍山の生活の様子、鉍石の採掘から製煉までの作業の様子等が可成り刻明に画かれている貴重な資料で

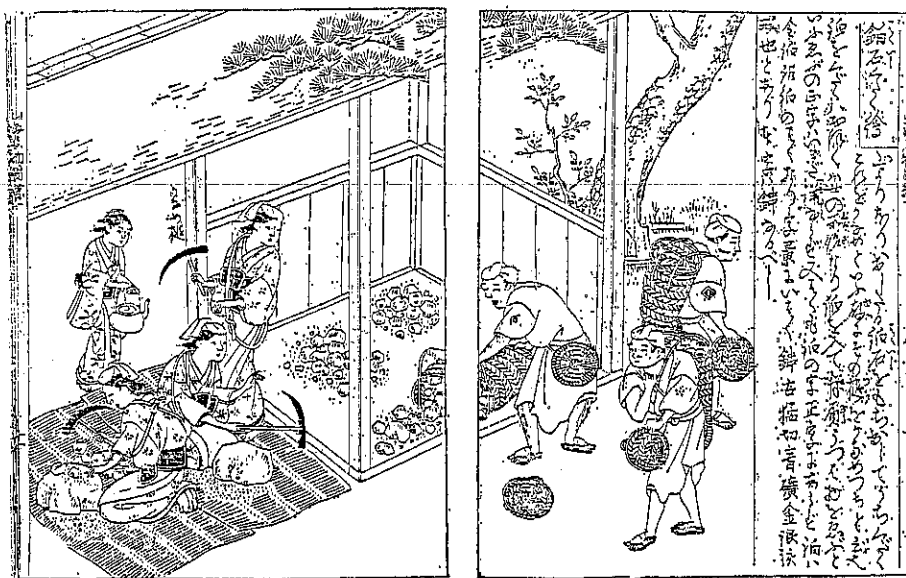


Fig.1 「日本山海名物図会」 鉨石くだく絵

す。Fig.1 ははその中の碎女工程の場面で「鉨石くだく絵」です。服装などに可成り誇張がありますが、技術的にも貴重なもので、多くの情報を与えてくれます。この図会の説明文は「山よりほり出したる鉨をもち出してうちくだく、これをかなめという。故にその植をかなめつちと云也。鉨をくだくはおおくは女の所作なり」とあります。この絵からも可成り細く砕かれていることが解ります。この絵で鉨石を砕く台として使用されている石が碎女石です。随分と立派な石が使用されています。碎女石と碎女植の関係は、現代の粉碎機で云えば衝撃式ハンマーミルのライナーとランナーの関係に相当すると云うことになります。これら碎女石はその鉨山の近くで得られる適当な大きさ（大体一人で運べる程度の石が多い）、適当な形をした自然石の使用されている例が多いようです。石の種類は従って鉨山により異なりますが、質の固い安山岩、玄武岩などの使用されている例が多いようです。花崗岩などの例もありますが、今迄の調査からは少ないようです。

古い鉨山町へ足を運びますと、この碎女石が郷土館や資料館などに保管されております。鉨山図絵などにより、当時の様子を臆気乍らでも理解しておりますと、何も語らない碎女石にじっと対峙した時「多くは女の所作なり」或は「老人婦女の業なり」という古りし日の生業や、その情景が彷彿としてくるのを覚えます。そう思いますと粗末に扱えないとしみじみと思ったり致します。筆者の所有する碎女石は雨に濡れたりしますと、灰かな青い銅の色がにじみ出てくるのです。江戸期の緑青の色

でしょう。幾星霜を経た古りし昔を語りかけているかのようでもあります。

## 2. 鼓銅図録

「鼓銅図録」は享和元年（1801）より文化2年（1805）までの間に刊行されたものですが、これは住友長堀銅炊所の銅製煉の様子を画いたもので、江戸期の銅製煉の様子を知る極めて貴重な資料です。この資料は27枚の図と



Fig.2 「鼓銅図録」 璞石を揀む図

更に鼓銅録なる説明文（漢文）から成っていますが、Fig. 2 は砕女工程の「璞石を揀む図」の絵です。この図にも立派な砕女石が画かれています。この図の説明文は「鉛石に濃淡あり、素石をはさむあり。至って淡きものと素石とを揀び去るを砕めすという。老人婦女の業なり」とあります。また鼓銅録には「璞を獲て細砕し、其の非なるを揀び去るを砕女と曰う、大凡そ璞の美き者は十にして銅一を得、賤しき者は二十に一を得るに過ぎず」とあります。技術的精度に若干の疑問はありますが、当時（19世紀始）の技術的情報の資料として極めて貴重なものです。本来、砕女石と呼ばれるものは、この図のような石が、この図のような使われ方をしておりました。

### 3. 佐州金銀採製全図

Fig. 3 は「佐州金銀採製全図」の中の「石撰建場」の図です。これは佐渡高等学校所蔵のものを長谷川<sup>4)</sup>氏が写したのものによるものです。「佐州金銀採製全図」は、佐渡奉行が帰任の際徳川将軍に佐渡金山の現況報告のために享保年中に始められ、宝暦の改正を経て文政年間に至り金山絵図師山尾衛守定政によって完成せられたものと云うことです。

Fig. 3 は舗内より掘り出してきた鉱石を洗い品位により上中下に分け、Fig. 1, 2 と同様に素石の部分を除く作業を行っているところです。この作業を行なうところを石撰建場と云っており、作業者は矢張り婦女子ですが、石撰女と云っております。このとき使用さ

れた台石は何と云ったか不明です。この「佐州金銀採製図」では撰鉱作業を砕女とは云わず石撰と云い、作業を行なう場所を石撰建場と云っているのですが、鶴子間歩の製煉（宝永年間の報告）の研究では、鍵（鉱石）642 荷（1 荷は 22.5kg）を処理するのに、荒割30人工、砕女321人工を要したと述べられています。前にも述べましたように佐渡にも砕女が存在があった訳です。鉱石を砕くとき台に使われた石は鶴子銅山では矢張り砕女石と呼ばれていたのではないのでしょうか。現在それに関する資料は見当りません。

佐渡では製煉をする場所を勝場<sup>せうば</sup>と云っておりますが、この中に金場と云って鉱石を細く粉碎する場所があります。「佐州金銀採製全図」から「鍵石粉成方勝場之図」を Fig. 4 に示します。ここでは出来るだけ細粉にするのが目的で、3〜4 貫目と云う大きな金場鍵で金場石と呼ばれる石の台の上で粉碎しております。Fig. 1, 2 と異なりこれは男子の仕事です。Fig. 1, 2 は銅や銀の硫化鉱を対象とした場合で、出来るだけ素石を除き、次の焼成工程（竈焼）で焼き易くするため適度の大きさに砕く訳ですが、佐渡のこの場合は、金、銀がその主体であるため、鉱石を出来るだけ細粉し、次の磨挽きの工程に廻し、更に、ねこ流しや汰板<sup>たいた</sup>で水中で比重選鉱し、自然金や、硫化銀を採ると云う方法です。このように鉱石を粉碎する台として金場石のような使われ方もありました。この金場石には玄武岩が使われていたようです。



Fig. 3 「佐州金銀採製全図」石撰建場

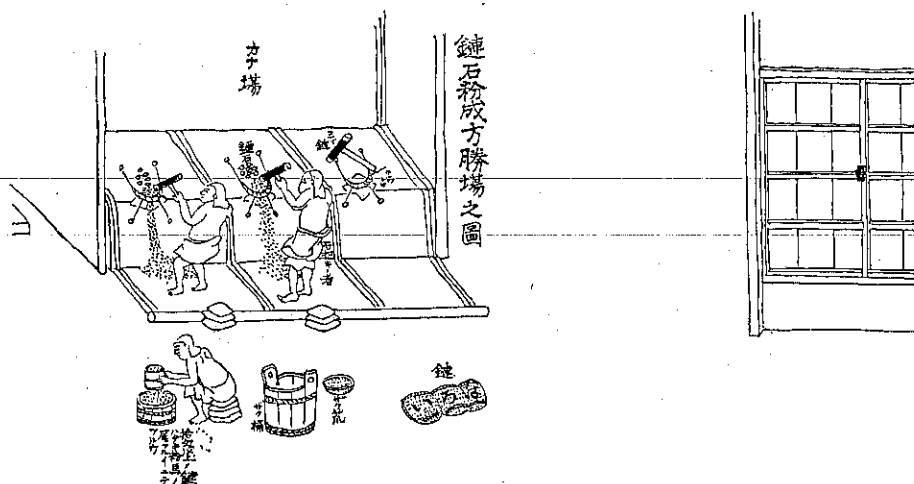


Fig. 4 「佐州金銀採製全図」鑢石粉成方勝場之圖

#### 4. いろいろな砕女石

Photo. 1, 2 が Fig. 1 や Fig. 2 或は Fig. 3 に画かれているような、砕女作業に使用された本来の砕女石です。しかし鉱山により異なりますが、一般に砕女石と

呼称されているものにはいろいろな形態のものがあり、明らかにその使用目的を異にするものがあります。例えば石見銀山で要石と云われているものに Photo. 4 の例があります。これは Fig. 5 のような使われ方をした挽臼です。Fig. 5 は「石見銀山絵巻」に画かれた挽

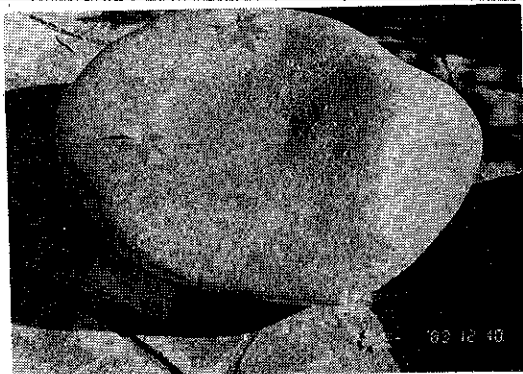


Photo. 1 砕女石 I 型（兵庫県・多田銀銅山）

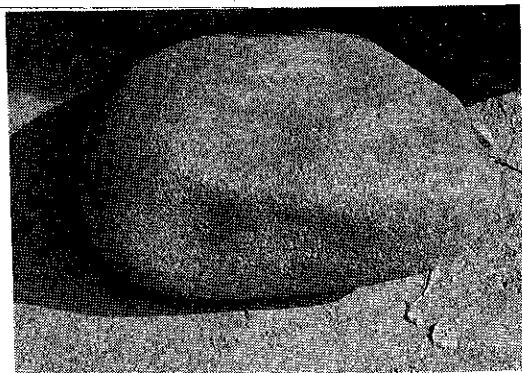


Photo. 2 砕女石 I 型（兵庫県・多田銀銅山）

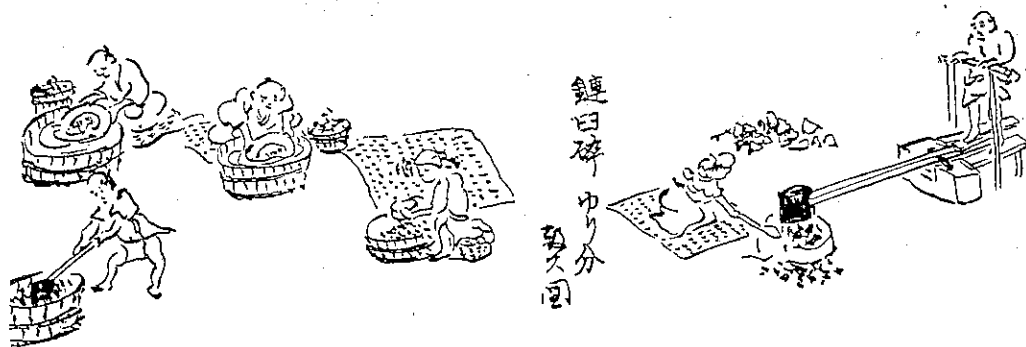


Fig. 5 「石見銀山絵巻」鑢臼砕り分致ス図

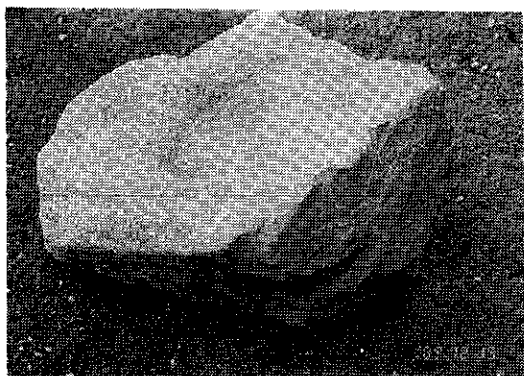


Photo. 3 砕女石V型（山口県・長登銅山）



Photo. 6 砕女石III型（兵庫県・多田銀銅山）



Photo. 4 砕女石V型（島根県・石見銀山）

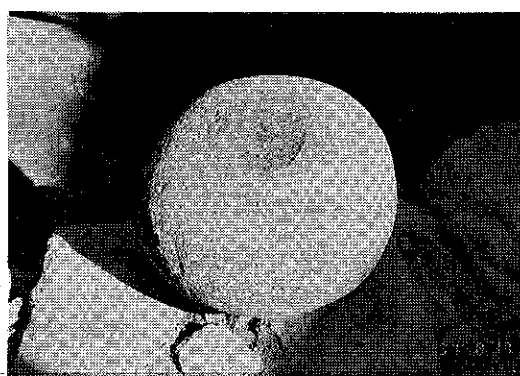


Photo. 7 砕女石III型（兵庫県・多田銀銅山）

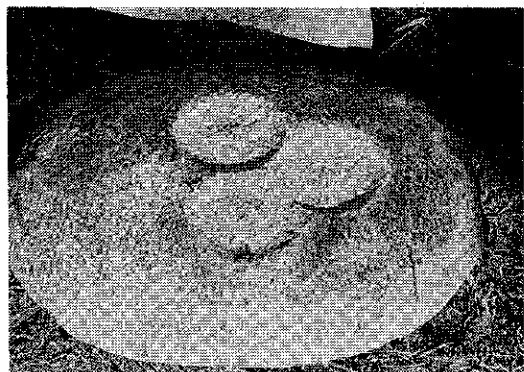


Photo. 5 砕女石III型（兵庫県・多田銀銅山）

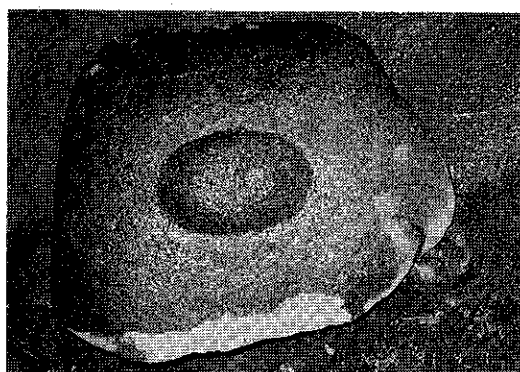


Photo. 8 砕女石IV-1型（兵庫県・多田銀銅山）

臼作業の図です。この絵巻は安永7年（1778）以降に描かれたものとされていますが、採鉱から製煉までの全工程が画かれ上下二巻から成り、上下とも長さ 10m 余、巾 26cm の極めて貴重な資料です。Photo. 4 は明らかに挽臼ですが、石見銀山では要石と云われています。鉱石を砕く作業を砕女作業と述べてきましたが、生野銀山、石見銀山でもこの作業を矢張りかなめと云っておりますが、要と漢字を当てている資料があります。しかしまた石見銀山ではその組織表を見ますと、選鉱個所に砕

なり女と書かれておりまして、これに従えば矢張り鉱石を砕くとき台にした石は砕石女石となるのでしょうか。どのような漢字を当てるかというこの問題につきましては筆者の小論<sup>9)</sup>もありますが割愛致します。

Photo. 3 は長登銅山（山口県）で美祿郡美東町教育委員会が、製煉所跡から発掘された砕女石です。同時に発掘された須恵器の考証から8世紀のものとされています。これはその形態から見て挽臼です。何を粉碎したものでしょうか。凹穴部の肌の状態が可成り綺麗であるこ

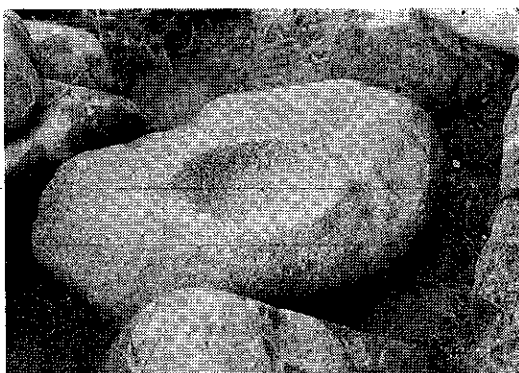


Photo. 9 砕女石IV-1型（兵庫県・多田銀銅山）

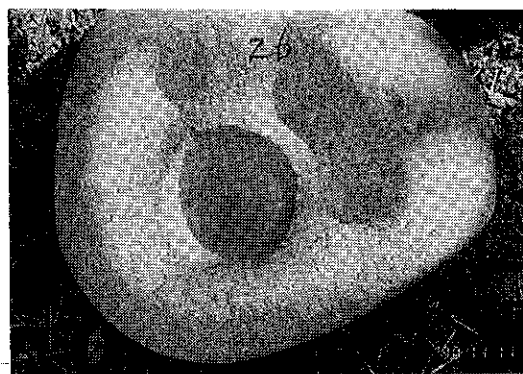


Photo. 10 砕女石IV-2型（兵庫県・多田銀銅山）

と及び製煉所跡から発掘されていることなどから、鉱物質の物を細粉にしていたものと思われます。長登銅山では江戸期に「滝ノ下緑青」と云う名前で全国的に有名な緑青を製造しておりました。また紺青も製造されていました。これは江戸期から昭和初期まで、江戸期の製法でそのまま続けられていました。この砕女石はそのような岩絵具の調製に使用されたものでしょうか。続日本記巻一（697～700）には次の記録があります。「壬午、周芳国献。銅鉾。乙酉、令。近江国献。金青。伊勢国朱沙・雄黄、常陸国・備前・伊予・日向四国朱沙、安芸・長門＝国金青・緑青、豊後国真朱。」同巻第六（713～715）に「畿内七道諸国郡郷名、着。好字。其郡内所。生、銀銅彩色草木禽獸魚虫第物、具録。色目。及土地沃増、山川原野名所由、又古老相伝旧聞異事、載。千史籍。言上。」とあります。金青とは紺青のこと、また彩色とはここでは絵具の原料となる鉱物の類のことです。続日本紀に記載されていることからこれら顔料が如何に貴重なものであったかを伺い知ることが出来ます。これら顔料は、仏教の伝来に伴う仏教美術の展開につれてその需要が大きく拡大していったものと思います。全く憶測の域を出ませんが、この長登銅山の砕女石もこの続日本紀

の記事と関係があるような使われ方をしたのかも知れません。

Photo. 5～10 は多田銀銅山で砕女石と呼ばれているものですが、これらは明らかに Fig. 1, 2, 3 のように砕女槌で鉾石を砕くときの台として使用された石とは考えられません。これらは何れも磨砕の形跡があり磨臼と考えられます。機能性から見て明らかに Photo. 1, 2 とは異なります。このような臼がどのようなものを対称として使用されたものか、これを解明することは可成り困難な問題ですが、また限りなく興味のある問題でもあります。この問題については拙著が「近畿化学工業界」（近畿化学協会）に1992年12月より連載（3回）の予定で、本誌が発行される1993年5月までには既に印刷されているものと思いますのでそれに譲ると致します。多田銀銅山ではこれら異なる形態の砕女石が、同じ吹屋跡から発掘されています。このことはこれら異なる砕女石が同じ砕女達によって使用された可能性が充分に考えられます。その場合、砕女と称される作業者が使用するというので、作業は「日本山海名物図会」や「鼓銅図録」等に画かれているような、鉾石を砕女槌で打ち砕くという砕女石本来の使われ方でない場合でも、砕女石と呼ばれる可能性は充分に考えられます。

Photo. 5～10 のような臼を使用して、鉾石を砕くという Fig. 1, 2, 3 のような本来の砕女作業以外の仕事に同じ砕女達が携っていたかも知れません。その場合一見同じような石ですし、同じ場所で、同じ砕女達が使用したと云うことであれば、Photo. 5～10 のような臼も同様に砕女石と呼んでいたことは充分考えられます。粉体工学的にその機能性を考えますと、明らかに Photo. 1, 2 と Photo. 5～10 は異なりますが、厳密な定義も必要としない江戸期の吹屋内の極く平凡なこととして、それら総てを砕女石と呼んでいたのかも知れません。しかし、江戸期のこれらの石についての名称などの記録は現在まで知られておりません。当時は或は夫々に別の名称が与えられていたかも知れません。そして後の人達が、それらの夫々の石の使命がなくなっていた時点で、皆一緒に砕女石と呼ぶようにしてしまったかも知れません。どの砕女石も鉾山で鉾石を粉砕すると云う共通の性格は持っている訳です。鉾石の粗砕であるか、微粉砕であるかと云う相異です。多田銀銅山の砕女石の筆者の分類を Fig. 6<sup>5)</sup> に示します。これは多田銀銅山で筆者の調査した約60個の結果からの分類です。鉾山により同じ挽臼でも、例えば石見銀山の Photo. 4 のような挽臼もありますが、これはV型と分類できます。何処の鉾山の砕女石もその形状に相異はありましても、その機能性などから考えますと、何れかの型に分類することが出来ます。

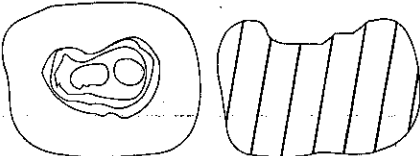
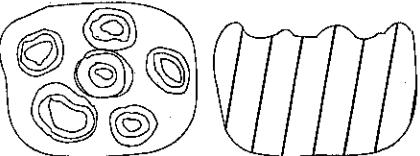
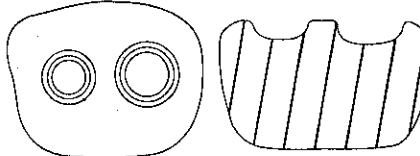
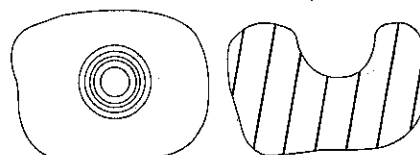
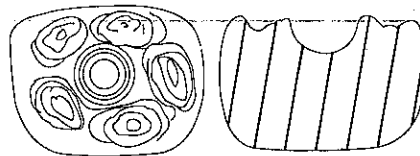
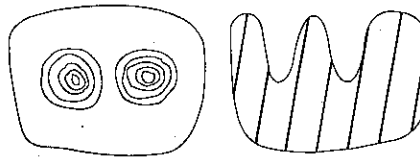
| 形態的分類                | 機能性的分類        | 平面及び断面図                                                                              |
|----------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| I 型<br>無定形型          | 打碎型           |    |
| II 型<br>梅花型<br>(梅鉢型) | 打碎型           |    |
| III 型<br>盃状凹穴型       | 磨碎型           |    |
| IV 型<br>磨白型          | IV-1<br>磨碎型   |    |
|                      | IV-2<br>打碎磨碎型 |   |
| V 型<br>搗白型           | 搗碎型           |  |

Fig. 6 多田銀銅山の砕女石の分類

## 5. あとがき

江戸期鉾山で使用された粉碎用道具の一つとして、砕女石について紹介してきました。鉾山により事情が異なり職種を構成する人員には可成り相異がありますが、砕女工程で働く砕女数は、鉾石を掘り出してくる採鉾関係の人員に次ぐものでした。鉾石を砕き素石を除き鉾石の品位を上げ、そして次の焼成工程への条件を整えるための砕女作業、それは「おおくは女の所作なり」、「老人婦女の業なり」であった訳ですが、謂わば、その人達が大きく鉾山を支えていたと云うことであったのです。人

員的に砕女達がそれだけ多いと云うことは、それに相当する砕女石が使用されていたことになります。一見平凡な、そして単純な使われ方をした砕女石ですが、数多く使われ欠くことの出来ない大切な道具であった訳です。しかし典型的な労働集約型の鉾山社会は、明治期に入り急速な技術転換の波に一気に押し流されてゆきます。そして鉾山活動が始まって以来の長かった砕女石の時代も消え去る運命に遭遇し、いつしか忘れ去られて行った訳です。幸い鉾山によっては現在保管されているものもあります。江戸時代のものであると云うことで、考古学的にも、それ程興味を持たれるものでもなく、また鉾山附

近から得られる自然石の適当なものを、そのまま殆んど手を加えることもなく利用している例が多く、結局は注目されることもなく散逸する運命にあったものと思います。現代の粉体工学的な立場から、江戸時代の鉱山で鉱石粉碎用の道具として砕女石が使われていたと云うことを紹介するにとどめたいと思います。次第にその存在の忘れられる運命にある砕女石を、粉碎と云う一貫した視野の中に、過去の文化財的な意義を含めて、とどめて置きたいと思ったりしている訳です。(1992.10.30)

## 参 考 文 献

- 1) 小葉田 淳著, 日本鉱山史の研究, 岩波書店(昭43)
- 2) 小葉田 淳著, 続日本鉱山史の研究, 岩波書店(1986)
- 3) 鶴田榮一, 近畿化学工業界, 第43巻8号(1991)  
鶴田榮一, 近畿化学工業界, 第43巻9号(1991)  
鶴田榮一, 近畿化学工業界, 第43巻10号(1991)
- 4) 長谷川利平著, 佐渡金銀山史の研究, 近藤出版社(平成3年)
- 5) 鶴田榮一, 産業考古学会研究発表講演論文集(1991)

## 特許一言メモ No. 138

### ——商標権のトレード仲介——

「使用していない商標権の売買を仲介します」こんなビジネス(トレードマークセンター)が現れた。譲渡したい商標名と登録番号をリストに登録, これを閲覧した購入希望者があれば 売買が成立する。「商標オープンマーケット」で商標の流通を高め, 有効利用を図ってもらうのがビジネスの趣旨。

商標の年間登録数は約10万件, 全体で110万件が有効だがその8割は未使用。また, 10年を経て更新登録出願するのはそのうちの3割で, 残りは失効するといわれ

る。現在, 使いたい商標がすでに登録されている場合, 権利者を探して個別に譲渡交渉をすることになるが, 譲渡価格が折り合わないことも多い。

こうした不都合を解消しようとしたもので, 成立時の譲渡価格は一律50万円。譲渡された商標は登録済だからすぐ使用できるというもの。なお, 成約した場合の仲介手数料は, 譲渡者と購入者からそれぞれ5万円とのこと。(日刊工業 平4.12.24より) (特許室)

# 線爆発法による金属およびセラミック微粒子の作製

Preparation of Fine Metallic and Ceramic  
Particles by the Wire Explosion Method

伊 藤 普\* 馬 越 幹 男\*  
Hiroshi Ito Mikio Umakoshi

## 1. はじめに

近年脚光を浴びている新素材のひとつに超微粒子がある。超微粒子はバルク固体とは異なる特別な性質を示すことが明らかにされ、製造プロセスも含めて多面的な研究が推進されている。

超微粒子の製造方法は機械的粉碎法などの breaking-down process と化学的、物理的に粒子を構築していく building-up process に大別されるが、breaking-down process でサブミクロン粒子を作製するのは難しく、サブミクロン粒子の製造には building-up process が用いられるのが一般的である。building-up process はさらに気相法、液相法および固相法に分類され、それぞれ化学的あるいは物理的方法により微粒子が形成される。このうち物理的方法（特にガス中蒸発法）により作製された超微粒子は化学的方法によるものに比べ、結晶性がよく粒度分布がシャープであると言われている<sup>1)</sup>。

著者らの研究対象である導線放電爆発法（以下、線爆発法と記す。）も物理的方法のひとつであり、得られる粒子の粒径は数百オングストロームから10ミクロン付近までの範囲にある。一般に粒径が数ミクロンから単原子に至る広い範囲の粒子がすべて超微粒子と呼ばれ、それがさらに粒径で区別されることもあるが<sup>2)</sup>、ここでは関連する文献<sup>3)</sup>を参考に本方法により得られる粒子を微粒子と呼ぶことにする。

線爆発法とは金属または合金の導線に衝撃大電流を通してこれら導線を放電爆発させる方法であり、線爆溶射法と呼ばれる溶射法のひとつとしてすでに確立された技術である<sup>4)</sup>。この線爆溶射法の場合よりも充電エネルギーを大きくすると、線材の大部分が蒸発するので金属・

合金の微粒子を得ることができると考えられる。また、金属蒸気を雰囲気ガスと反応させれば、酸化物や窒化物などのセラミック微粒子の生成も期待される。すでに、線爆発法により Au, Ag, Cu などの aerosol が得られることは G. Karioris ら<sup>5)</sup> によって研究され、また各種雰囲気中での線爆発法による化合物の合成も検討された<sup>6)</sup>。著者らもこの点に注目し、種々の金属・合金等の線爆発法によって金属・合金やセラミック微粒子の作製に関する研究を行ってきた。

本稿ではまず線爆溶射法の概要を述べ、これまでに著者らが行ってきた金属・合金やセラミック微粒子の作製に関する研究を具体的に紹介する。

## 2. 線爆溶射法の概要

線爆溶射法は、電気伝導性のある線材または細長い箔を溶射材料とし、前述のようにこれに衝撃大電流を通して大気中または不活性ガス中で放電爆発させ、飛散する溶融粒子を基材に溶射する方法である。放電爆発の機構は、Fig. 1 に模式的に示されるように、定性的には次のように説明される<sup>7)</sup>。すなわち、電極間に導線を置き

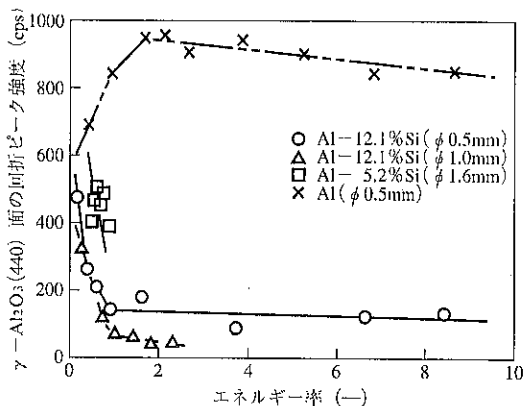


Fig. 1 放電爆発の機構

\* 久留米工業高等専門学校材料工学科  
(〒830 久留米市小森野町1232)  
Tel. (0942) 32-5341, Fax (0942) 32-4666

衝撃大電流を通じると、導線はまずジュール熱によって加熱される。それに伴い導線は溶融するが、導線表面では外気によって冷却されるため、内部の方が高温になり金属蒸気が生じる。この蒸気相の生成によって溶融した導線は部分的に分断される。しかし、蒸気は電離するので液滴間で再び放電し、液滴の一部がさらに蒸発、電離する。これらの蒸気はピンチ効果と慣性により瞬間的に拘束された状態になるので、膨張が妨げられ高い圧力になる。この高圧蒸気の急激な膨張によって導線は爆発し、衝撃波を発生するとともに金属液滴および蒸気を高速で飛散させる。金属液滴は溶射すべき基本表面に衝突して皮膜を形成する。このとき、蒸気は周囲の空気を押しのけるため、液滴の酸化はほぼ防止できる。1回の溶射によって形成される皮膜の厚さは5~10 $\mu\text{m}$ で、繰り返し溶射すれば厚さ100 $\mu\text{m}$ 程度までの皮膜が形成可能である。この方法は、加熱や加速のために特別な媒体を必要としない点が他の溶射法と大きく異なり、溶射結果の再現性が高いこと、タングステンのような高融点材料を溶射できること、溶射皮膜が緻密で皮膜表面が平滑であることおよびパイプの内面に溶射できることなど種々の特徴を持っている<sup>4)</sup>。一方、厚い肉盛り溶射ができないことや電気伝導性のない材料の溶射ができないことなどの欠点もある。

装置は電力供給部、制御部および溶射部より構成されている。その放電回路の基本図をFig. 2に示す。回路定数は溶射の仕様によって決められるが、標準型のも

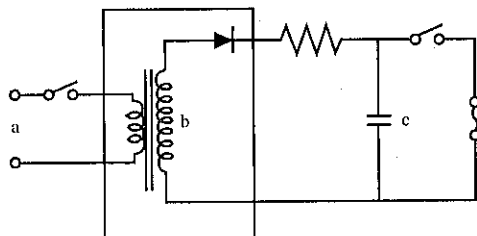


Fig. 2 放電回路の基本図  
(a)電源 (b)充電器 (c)コンデンサ (d)電極 (e)線材

のはコンデンサ容量100 $\mu\text{F}$ 、最大充電電圧30kVおよび回路の固有振動数約25kHzである。

溶射皮膜の機械的性質などを左右する因子には、密着性、気孔率、表面粗さなど数多くのものがある。詳細な実験結果から良好な溶射皮膜を得るための最適溶射条件は、溶射線材の最適断面積、 $S(\text{mm}^2)$ および最適長さ、 $l(\text{mm})$ に関してそれぞれ(1)および(2)式で与えられている<sup>5)</sup>。

$$S = K_1 C V f^{2/3} \quad (1)$$

$$l = K_2 V f^{-2/3} \quad (2)$$

ここで、 $C$ :コンデンサ容量(F)、 $V$ :充電電圧(V)、 $f$ :放電回路の固有振動数(Hz)、および $K_1$ 、 $K_2$ :線材の種類と溶射雰囲気によって決まる定数である。この最適溶射条件で線爆発させた場合、(3)式で示される充電エネルギー、 $E(\text{J})$ はほぼ完全に放電されるので、これがすべて

$$E = 1/2 C V^2 \quad (3)$$

熱に変換されるとして計算すれば、線材の種類によっても異なるが線材の約40%が蒸気に、残りの約60%が液滴になる。このうち、液滴は数ミクロンの大きさで飛散して高速で基材に衝突し、緻密な皮膜を形成することになる。

Fig. 3は種々の充電エネルギー密度におけるW線の爆発状況を示す。これらの写真から、エネルギー密度が増加すると溶融粒子は小さくなり、また蒸気の割合も増えている様子が伺える。

### 3. 微粒子の作製方法とその特性評価

放電爆発の原理および線爆溶射法の概要については前述のとおりであり、溶射の場合蒸気の増加は歩留りの低下を招く。しかし、最適溶射条件よりも充電エネルギーを大きくすれば、気相相の特徴である蒸気から生成する非常に微細な粒子をより多く得ることができる。また充電エネルギーを調節すれば、微粒子の大きさをコントロールできる可能性もある。微粒子作製の線爆発条件は、

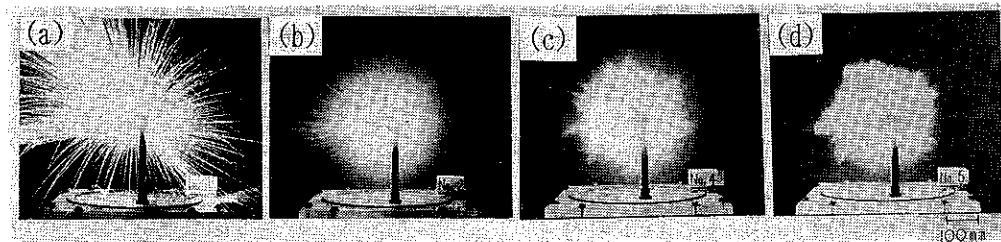


Fig. 3 種々の充電エネルギー密度におけるW線( $\phi 1.0 \times 50\text{mm}$ )の爆発状況  
(a) 50kJ/cm<sup>3</sup> (b) 75kJ/cm<sup>3</sup> (c) 125kJ/cm<sup>3</sup> (d) 150kJ/cm<sup>3</sup>

これらの点を考慮してなるべく広い充電エネルギーの範囲になるように設定した。

実験装置（日本タングステン製）は電源部、高圧スイッチ開閉用コンプレッサー、線爆発容器（ステンレス鋼製）、市販の電気掃除機および操作盤より構成され、基本的には線爆発溶射に用いられる装置と同じである。線材を架線する電極には、線材との融着を防ぎ導電性を維持するため Mo チップを使用した。装置定数は装置の改造などのため変わったが、現在コンデンサー容量 80 $\mu$ F および充電電圧 0~10kV の装置で実験を行っている。この場合、充電エネルギーは(3式より)0~4000J となる。線爆発容器の上部からビニール管で電気掃除機に接続し、電気掃除機にろ紙またはメンブレンフィルター（東洋濾紙製、直径 280mm）を張ってこれらの上に大部分の微粒子を捕集する。

線爆発に供した線材は W, Mo, Ag, Fe, Ti, Al, Sn などの純金属および Fe-Ni, Ag-Pd, Al-Si などの合金で、線径 0.2~1.6mm および線長 50~90mm 程度とした。アセトンでよく洗浄した線材を電極間に架線し、充電すると同時に放電させる。爆発すると直ちに、電気掃除機で 1min 吸引し生成した微粒子を捕集する。この操作を所定の本数繰り返して、微粒子を回収した。各々の金属・合金に対する操作因子は線材の種類、線材の径と長さ、充電エネルギーおよび線爆発の雰囲気であるが、本研究ではおもに線材の種類と充電エネルギーを変えた実験を行い、微粒子の性質に及ぼすこれらの影響を調査・検討した。ただし、本装置のコンデンサー容量は一定であるため、充電エネルギーは実質的に充電電圧を変えて調整した。線爆発の雰囲気は大部分空気中であるが、一部の試験では Ar や N<sub>2</sub> ガスを直接線材に吹きつけた。

おもに電気掃除機に捕集された微粒子について、その性質を調べた。調査項目は、SEM, TEM による粒子形状・大きさの観察、粉末法 X 線回折（Cu K $\alpha$  または Fe K $\alpha$ ）による生成物の固定、遠心沈降法による粒度分布測定および TG-DTA による微粒子の加熱に伴う変化の測定などである。また一部の微粒子については常圧焼結を行い、焼結特性を評価した。

## 4. 金属・合金微粒子の性質

### 4.1 Mo, W, Cu および SUS-27 微粒子作製の試み<sup>9)</sup>

まずコンデンサー容量 100 $\mu$ F、最大充電電圧 30kV の実用化されている線爆発溶射装置を用い、大気中の線爆発によって金属・合金微粒子が得られるかどうかを検討した。使用した線材は Mo, W, Cu および SUS-27 で、その寸法はいずれも  $\phi$ 1.0 $\times$ 80mm で、充電電圧は(1)お

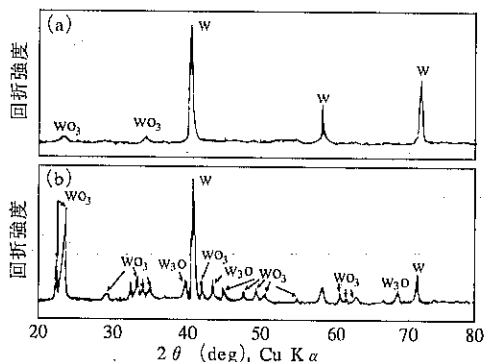


Fig. 4 W微粒子のX線回折図形

(a)線爆発容器内の微粒子 (b)電気掃除機内の微粒子

よび(2)式より計算される最適溶射条件の値に設定した。生成した微粒子は、線爆発容器内に落下したものと電気掃除機に吸引されたものに分けて捕集した。

容器内および電気掃除機に捕集された金属微粒子のX線回折図形を、Wについて Fig. 4 に示す。空気中で線爆発のため完全には酸化を防げないが、容器内の微粒子は大部分金属である。これは容器内に落下する微粒子は比較的大きいので内部まで酸化されず、また線爆発の際生じる衝撃波と金属蒸気により空気がある程度遮断されるためである。一方、電気掃除機内の微粒子は金属蒸気から生成するものが多く容易に酸化される。他の金属についても同様のことが言え、金属のままの微粒子は W, Mo, Cu, SUS-27 (Fe に関して) の順に多く残っていた。しかし、この順番は金属としての熱力学的な安定性の順番 (Cu>Fe>Mo>W) とは異なるので、金属微粒子を得るためには金属の熱力学的な安定性以外にも金属の電気伝導度、熱伝導度、蒸気圧および酸化速度など多くの要因を考慮せねばならない。

容器内で捕集された Mo, W および SUS-27 微粒子の粒度分布を Fig. 5 に示す。なお、これは沈降法の

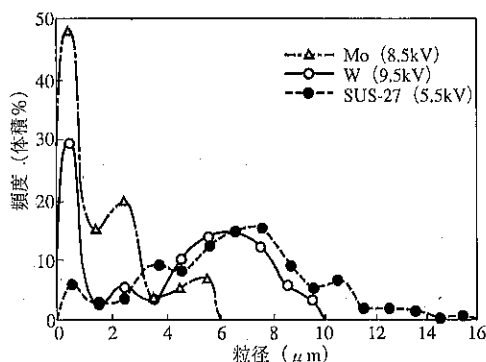


Fig. 5 線爆発容器内で捕集された Mo, W および SUS-27 微粒子の粒度分布

ひとつであるマイクロフォトサイザーで測定した結果であり、試料密度に金属の値を用いているため、酸化物を含むこれら微粒子の実際の分布曲線はこれよりも多少右にずれる。粒度分布はいずれもブロードであるが、Mo と W の分布曲線に見られる  $1\mu\text{m}$  以下の大きな山は蒸気から生成した微粒子に相当すると思われる。それ以上の粒径のものは液滴から生成した微粒子と考えられ、それほど均一な大きさではないことがわかる。なお、SUS-27の場合酸化や凝集など測定上の理由で分布曲線には問題があるが、実際には Mo、W と同じであろう。微粒子の大きさや形状などの観察結果は、他の微粒子について後に示すが、液滴から生成した数ミクロンの金属微粒子はいずれの場合もアトマイズされた粒子と同様にきれいな球であった。

#### 4.2 AgおよびAg-30%Pd微粒子の性質<sup>10),11)</sup>

空気中での線爆発の場合、4.1で述べた種類の線材では完全には酸化を防ぐことは困難であった。そこで、高温において空気中での酸化の可能性が少ない Ag および Ag-30% Pd 線材を用い、金属および合金微粒子の作製を試みてみた。これらの微粒子は導電ペースト、積層セラミックコンデンサの内部電極材料および触媒などの用途がある。なお、Ag と Pd は全率固溶体を形成するが、ここで用いた Ag-30% Pd 線も均一な固溶体である。線爆発の条件は Table 1 に示した。

微粒子のX線回折によると、どちらの微粒子とも酸化物は見られず、Ag の回折ピークはシャープでよく結晶化していた。また、合金微粒子の回折ピークには分離がなく回折ピークの  $2\theta$  が Ag 微粒子よりも高角度側にシフトしていたので、合金微粒子も線材と同様に固溶体であると推定された。したがって、貴金属線材であれば空気中でも金属微粒子が得られ、固溶体の合金微粒子も作製可能である。線爆発時の温度は測定していないが、金属蒸気がかなりの割合発生することから、少なくとも金属の沸点まで達すると考えられる。たとえば Ag の場合、空気中でも  $420\text{K}$  以上の温度で熱力学的に安定に存在するので、蒸気や液滴が Ag の沸点  $2483\text{K}$  付近から急冷され  $420\text{K}$  以上で凝縮、凝固してしまえば、Ag 微粒子は得られることになる。しかし、Ag 微粒子は約

Table 1 Ag および Ag-30% Pd 線の線爆発条件

| 線 材      | 寸法 (mm)               | コンデンサー<br>容量 ( $\mu\text{F}$ ) | 充電電圧<br>(kV) |
|----------|-----------------------|--------------------------------|--------------|
| Ag       | $\phi 0.20 \times 55$ | 40                             | 2.5~6.5      |
|          | $\phi 0.50 \times 55$ |                                | 3.5~6.5      |
| Ag-30%Pd | $\phi 0.90 \times 55$ | 80                             | 5.5~9.5      |

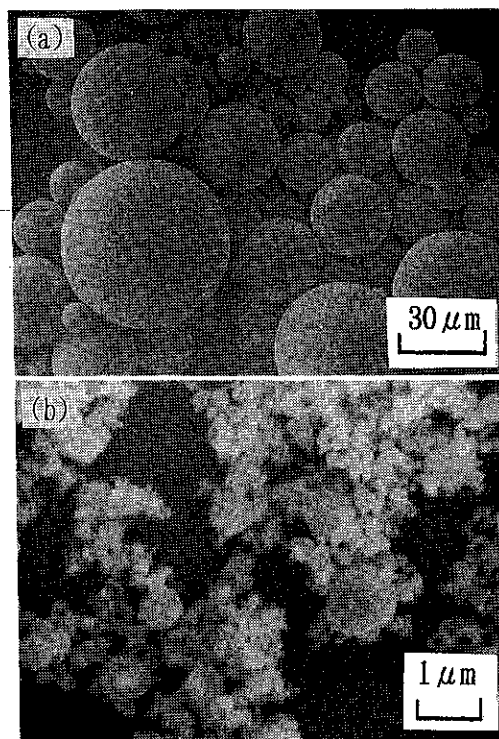


Fig. 6 Ag 微粒子の SEM 写真  
(線材:  $\phi 0.5 \times 55\text{mm}$ )

(a)線爆発容器内の微粒子 (充電電圧:  $3.5\text{kV}$ )  
(b)電気掃除機内の微粒子 (充電電圧:  $6.5\text{kV}$ )

$0.25\%$ の酸素を含有していた。この酸素は微粒子表面の薄い酸化物を形成しているものと固溶しているものがあると考えられ、たとえば Ag 微粒子を導電皮膜に焼成する際酸素ガスを発生して皮膜の緻密化を阻害するので好ましくない。

Ag 微粒子の SEM 写真を Fig. 6 に示す。(a)は容器内の特に大きな粒子で、球形度がよく液滴の急冷により生成したのであろう。一方、(b)はろ紙上に捕集されたもので、蒸気と液滴の両方から生成した微粒子より構成されている。どちらの微粒子も球状であるが、蒸気が凝縮したと思われる微粒子は  $0.1\mu\text{m}$  以下と非常に小さい。また、微粉体は黒色に近かったので、平均的にも微細な粒子から構成されていると考えられる。なお、粒子形状や大きさは Ag-30% Pd 微粒子もほぼ同じであった。

これら微粒子のメジアン径をエネルギー率に対してプロットしたのが Fig. 7 である。この図には Ag および後述の  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉体について示しているが、蒸気から生成する微粒子は粒度測定の際分散性が悪いので、メジアン径の測定値は SEM 観察などから予想される値よりも多少大きいようである。また、横軸のエネルギー率は粒径などの微粒子の性質を支配するパラメー

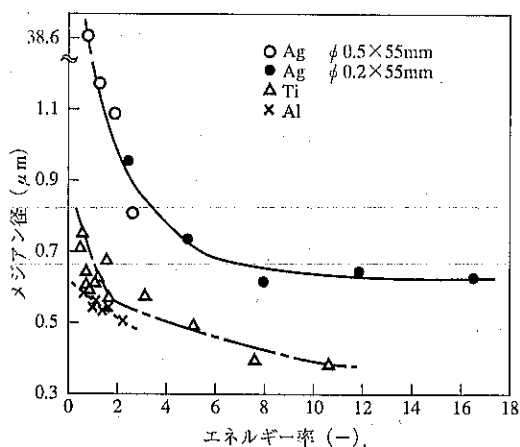


Fig. 7 Ag, TiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉体のメジアン径に及ぼすエネルギー率の影響

ターのひとつとして導入された概念である。その定義は次のとおりである。すなわち、まず(3)式に示される充電エネルギーは完全に放出され、しかも完全に熱に変換されると仮定する。この時エネルギー率は、充電エネルギーと1本の線材が沸点まで加熱され完全に蒸発するのに必要な熱量の比とした。この熱量は、金属の比熱や蒸発熱などの数値<sup>12)</sup>と密度値を用いて推算した。合金の場合には化学組成に対する加成性が成り立つとして計算した。したがって、エネルギー率の概念には線材の熱量と密度の因子が入っているが、熱伝導度や電気伝導度などの因子は考慮されていない。しかし、後述のようにメジアン径以外に結晶子径などの性質もエネルギー率に依存していたので、著者らは今のところエネルギー率は有用なパラメーターと考えている。

次に Ag 微粒子の結晶子径および格子定数とエネルギー率の関係を調べたのが Fig. 8 である。ここで結晶子径の値は、Ag (420) 面の X 線回折ピークの半価幅の測定より Scherrer の式<sup>13)</sup>を用いて計算した。また、

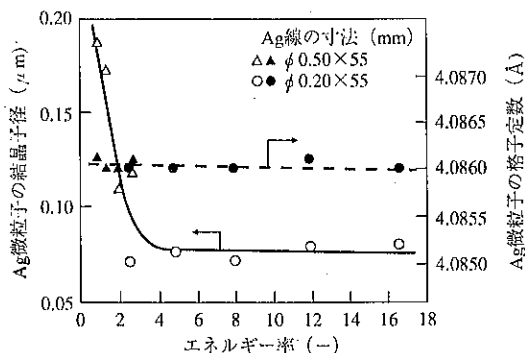


Fig. 8 Ag 微粒子の結晶子径および格子定数とエネルギー率の関係

格子定数は内部標準法により測定した。エネルギー率 1 前後で結晶子径が 0.19 μm から 0.08 μm に急激に小さくなっていることがわかる。これはエネルギー率の増加とともに蒸気の割合が多くなったためである。また液滴が急冷凝固した多結晶の微粒子も、その結晶粒は小さくなると考えられる。これに対し格子定数はエネルギー率に無関係に 4.0860 Å とほぼ一定であり、JCPDS カードに記載されている値 4.0862 Å (300K) とほぼ一致するので、Ag 微粒子は急冷されてもよく結晶化していると言える。

Ag-30% Pd 微粒子もこれまで述べてきた Ag 微粒子と同様の性質であるが、Pd の沸点は Ag よりも 1700 K 以上高く、Pd の蒸気圧の方が低いので、微粒子の化学組成が線材とは異なると予想される。そこで、合金相 (200) 面の X 線回折角に及ぼす充電電圧の影響を調べてみた。その結果を Fig. 9 に示す。これより、線爆発によって Ag と Pd の分離はなく、充電電圧を大きくすると回折角が Pd (200) 面側にシフトしているので、微粒子の化学組成は Pd が豊富な側に移行していることがわかる。

Fig. 10 には Ag-30% Pd 微粒子の TG-DTA 曲線の一例を示す。これは空气中、昇温速度 10K/min で 1523K まで測定した結果である。DTA 曲線には 673K 付近に発熱が、また 1400~1470K に吸熱変化が見られる。一方 TG 曲線には 673~973K の温度に重量の増加と減少がある。高温の吸熱変化は微粒子の熔融に伴うものである。また 673K 付近の発熱とその後の重量変化は、Pd の酸化還元に伴うものである。充電電圧の増加は、Pd の酸化還元に伴うものである。充電電圧の増加

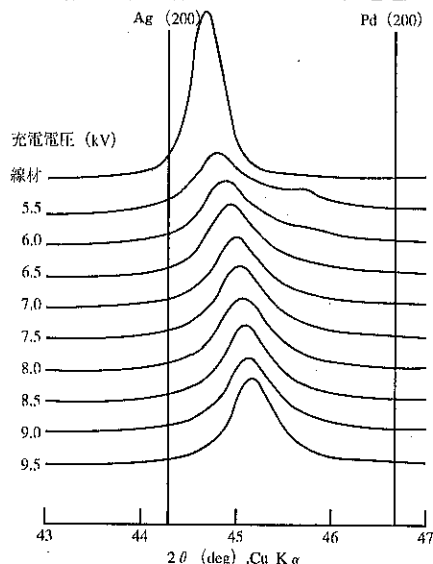


Fig. 9 Ag-30% Pd 微粒子 (200) 面の X 線回折角に及ぼす充電電圧の影響

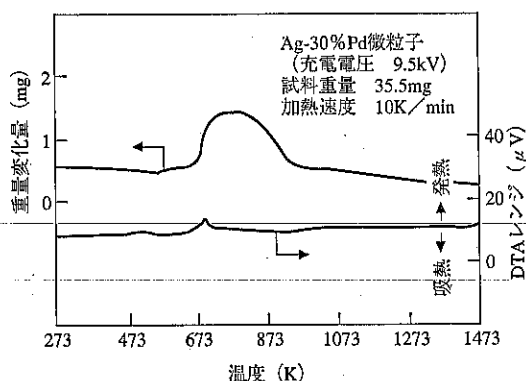


Fig. 10 Ag-30% Pd 微粒子の TG-DTA 曲線 (充電電圧 9.5kV)

とともにこの重量変化率は約 2 倍になり、酸化温度は約 20K 低下した。この原因は充電電圧を大きくすると微粒子の粒径が小さくなって比表面積が大きくなるので、反応速度が速くなるためと考えられる。一般に、Ag-Pd 金合中の Pd 含有率が増加すると Pd の酸化温度は高くなることが知られている<sup>14)</sup>。線爆発法微粒子の場合、前述のように充電電圧の増加とともに Pd 含有率は高くなったにもかかわらず Pd の酸化温度は逆に低くなったので、充電電圧は酸化温度の低下に関して微粒子の化学組成よりも粒径の変化の方に大きな影響があったのであろう。

このように本方法を用いて Ag および Ag-Pd 合金微粒子を作製できることがわかったが、酸素含有率低減のためには雰囲気中の酸素ポテンシャルを下げねばならない。また合金微粒子を製造する際、その化学組成の変化を定量的に調査する必要がある。

## 5. 酸化物微粒子の性質

### 5.1 鉄系酸化物微粒子の性質<sup>15)</sup>

これまで述べてきたように、空気中での線爆発では多くの金属線材はかなり酸化するので、酸化物微粒子を得ることも可能である。そこで、まず磁性材料として興味がある鉄系酸化物微粒子の作製を試みてみた。使用した線材は軟鋼、Fe-50% Ni、45パーマロイおよび 78パーマロイで、寸法はどれも  $\phi 1.0 \times 90\text{mm}$  である。その化学

組成を Table 2 に示す。線爆発装置のコンデンサー容量は  $90\mu\text{F}$ 、充電電圧はおもに 15kV とした。なお、性質の評価はすべて電気掃除機内に吸引された微粒子について行った。

線爆発により得られた微粒子は、X線回折より軟鋼では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Fe-50% Ni と 45パーマロイでは  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、また 78パーマロイでは  $\text{NiO}$  といずれも酸化物であった。これら微粒子の抗磁力の値は 26~64Oe の範囲にあり、たとえば録音磁気材料用の磁性粉体に比べ小さい。これは、微粒子が球状であることおよび鉄の酸化状態が一樣ではないことのためと考えられる。このうち、鉄の酸化状態を  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒子についてみると、その格子定数  $8.3670\text{\AA}$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の格子定数の間にあり、また  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒子の酸素量 27~30% も化学量論的に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に含まれる酸素量の間にある。したがって、X線回折からは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と判断したが、実際には構造的に同じスピネル型の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の両方が生成したのであろう。このように、酸化物微粒子を作製した場合には室温で安定な酸化物が生成するとは限らないので、結晶学的な検討が不可欠である。

### 5.2 $\text{TiO}_2$ 微粒子の性質<sup>16)</sup>

Ti 線は鉄系線材よりも酸化しやすく、その酸化物には顔料、誘電体の原料など幅広い用途があることに注目し  $\text{TiO}_2$  微粒子を作製した。線爆発に供した Ti 線は純度 99.5% 以上で、径 0.20、0.508 および 0.762mm の 3 種類である。線長は 55 または 85mm とし、これらの線材をコンデンサー容量  $40\mu\text{F}$ 、最大充電電圧 7kV の装置を用い、空気中で線爆発させた。

生成した微粒子の X線回折図形の一例を Fig. 11 に示す。ここで (a) は電気掃除機に捕集された微粒子、(b) は容器内に残留した微粒子である。これより生成物はアナターゼおよびルチル型  $\text{TiO}_2$  で、アナターゼ/ルチル比は電気掃除機に捕集された微粒子の方が容器内に残留したものよりも大きいことがわかる。したがって、容器内に残留した微粒子は比較的大きいことから、おもに液滴が酸化したものがルチルであると推定できる。一方、一般に気相反応により生成した微粒子はアナターゼであるので<sup>17)</sup>、線爆発により生成したアナターゼは金属蒸気

Table 2 鉄系線材の化学組成(%)

| 線 材       | Ni    | Mn   | Si   | Cu   | Mo   | C     | Fe |
|-----------|-------|------|------|------|------|-------|----|
| 軟 鋼       | —     | 0.40 | 0.25 | —    | —    | 0.07  | 残  |
| Fe-50% Ni | 49.92 | 0.62 | 0.15 | —    | —    | 0.005 | 残  |
| 45パーマロイ   | 47.64 | 0.45 | 0.09 | —    | —    | 0.05  | 残  |
| 78パーマロイ   | 77.98 | 0.63 | 0.03 | 4.79 | 3.98 | 0.035 | 残  |

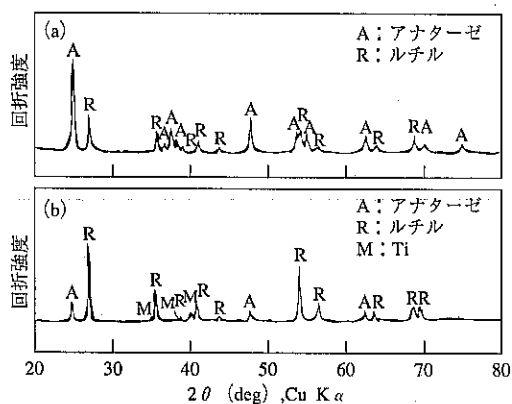


Fig. 11  $\text{TiO}_2$  微粒子のX線回折図形  
(Ti線  $\phi 0.508 \times 55\text{mm}$ , 充電電圧 6.5kV)

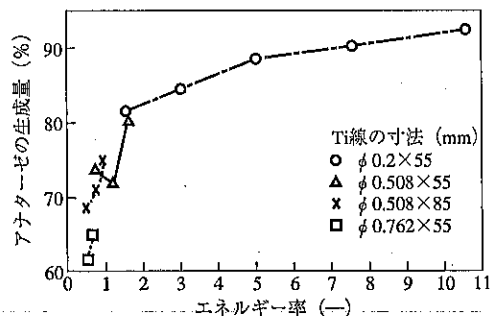


Fig. 12  $\text{TiO}_2$  微粒子中のアナターゼ生成量に及ぼすエネルギー率の影響

が酸化したものであろう。また、(b)では若干の金属 Ti も同定され、比較的大きな微粒子は完全には酸化されないことを示している。低次の酸化物や窒化物は同定されなかったが、微粉体の色が淡青色であることから若干の金属や低次の酸化物の存在、または非化学量論的化合物である  $\text{TiO}_x$  の酸素欠損が考えられる。

アナターゼの生成量とエネルギー率の関係を調べたのが Fig. 12 である。アナターゼの生成量はアナターゼ (101) およびルチル (110) 面の X 線回折ピークの面積から、Spurr と Myers の方法<sup>10)</sup> によって計算した。エネルギー率の増加とともにアナターゼの生成量が 60 から 90% 程度に高くなっている。前述のようにアナターゼ微粒子が気相反応により生成したとすれば、その生成量は線爆発に伴って発生する金属蒸発の割合にほぼ等しいと考えられる。この割合はエネルギー率 1 以下では、熱量計算から予測される値とかなりよく一致する。しかし、エネルギー率 1 以上では蒸発の割合はゆるやかに増えるが 100% には至らないので、線材は完全には蒸発しないと推測できる。

これら微粒子の形状と大きさを Fig. 13 に示す。(a)

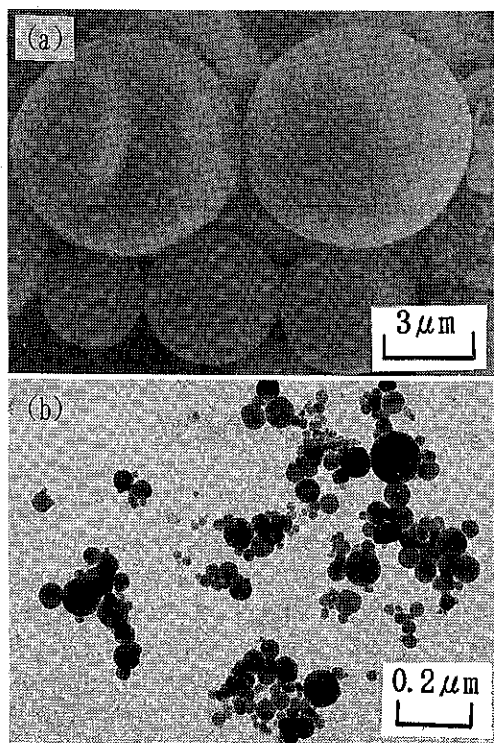


Fig. 13  $\text{TiO}_2$  微粒子の形状と大きさ  
(a)液滴から生成した微粒子 (Ti 線  $\phi 0.508 \times 55\text{mm}$ , 充電電圧 5.5kV)  
(b)蒸気から生成した微粒子 (Ti 線  $\phi 0.20 \times 55\text{mm}$ , 充電電圧 6.5kV)

は液滴から生成した比較的大きな微粒子の SEM 写真で、凝固の際生じたと思われる収縮孔と樹枝状組織が観察される。その粒径は最大でも  $10\mu\text{m}$  以下で、エネルギー率を大きくすると減少する傾向が見られた。(b)には蒸気から生成した非常に微細な粒子の TEM 写真を示すが、その粒径は  $0.1\mu\text{m}$  以下で真球に近い形状である。しかしその大きさはかなりばらついているので、生じる蒸気種は単原子分子からクラスター状のものまで幅広いと思われる。

粒度分布に及ぼす線径の影響を Fig. 14 に示す。0.3  $\mu\text{m}$  付近に最大頻度があり、これが気相反応によって生成したアナターゼに相当する。線径が小さくなると、粒度分布が多少小粒径側に移行しているのは、エネルギー率の減少による。しかし、液滴からできる比較的大きな微粒子も存在するため、粒度分布の幅は広く  $2.0\mu\text{m}$  以上の微粒子も 10~20% 存在した。この点を改善する目的で、線爆発後時間差をおいて微粒子を回収し、そのメジアン径とアナターゼの生成量を測定してみた。Fig. 15 に示されるように、明らかに時間差をおくと粒径が小さくなっている。自然落下した微粒子は数ミクロンのもの

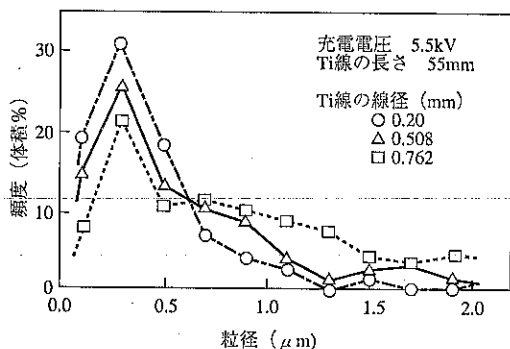


Fig. 14 TiO<sub>2</sub> 微粒子の粒度分布に及ぼす線径の影響

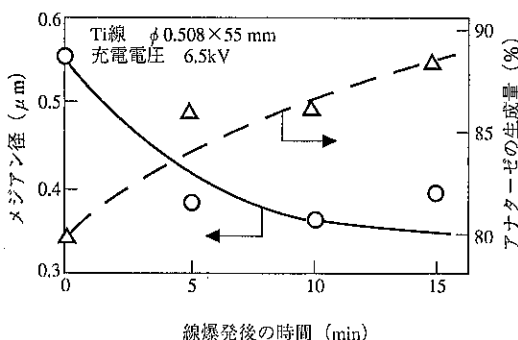


Fig. 15 TiO<sub>2</sub> 微粒子のメジアン径およびアナタ  
ーゼ生成量に及ぼす時間差回収の効果

と思われ、この方法によりある程度微粒子の分離が可能である。なお、メジアン径のエネルギー率に対する依存性は Fig. 7 に示したとおり、他の微粒子と同様にエネルギー率が大きくなると 0.74 から 0.37  $\mu\text{m}$  まで減少した。

### 5.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 微粒子の性質<sup>19),20)</sup>

言うまでもなくアルミナあるいはムライトは最も代表的なセラミックスであり、これまでも非常に多くの研究が行われてきた。そこで空気中での線爆発法によりこれらの微粒子を作製できるかどうか調べてみた。線材は

高純度 Al および MIG 溶接用の Al-5.2% Si と Al-12.1% Si (共晶組成) の三種類である。線爆発の条件は Table 3 に示した。

電気掃除機のろ紙上に捕集された微粉体の歩留りはエネルギー率の増加とともに 50 から 70% に増加した。その理由は、液滴から生成する比較的大きな微粒子はある程度容器内に落下あるいは溶射されるが、エネルギー率を大きくするとこれらの比較的大きな微粒子の生成量が蒸気の酸化により生成する非常に微細な微粒子の量よりも相対的に減少するためと考えられる。合金線材を用いた場合、歩留りは生成する微粒子の化学組成に影響する可能性もあり、この点は今後の検討課題のひとつである。微粒子の粒径、粒度分布および形状は TiO<sub>2</sub> 微粒子とほぼ等しいが、比較的大きな微粒子の球形度はあまりよくなかった。メジアン径は 0.7~1.3  $\mu\text{m}$  で、合金線よりも Al 線から得られた微粒子の方が多少小さい。

エネルギー率が約 1 の線爆発条件で得られた微粒子の X 線回折図形を Fig. 16 に示す。全体に回折ピーク強度は弱く微粒子の結晶化度はそれほどよくないが、おもな回折ピークは広義のスピンル型  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同定され、ピーク強度は線材中の Si 含有率が高くなるとともに低下している。また前述のように液滴の不完全な酸化のため、若干の金属 Al が検出されることもあった。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の (440) 面のピーク強度を、エネルギー率に対してプロットすると Fig. 17 になる。どの線材でもエネルギー率が約 1 以上のピーク強度はほぼ一定であるが、約 1 以下ピーク強度は Al 線では増加し、反対に合金線では低下している。すなわち Al 線の場合、エネルギー率の増加とともに結晶化度は大きくなることを意味する。一般に気相反応から生成する微粒子は急冷されても結晶化しやすいので、これは線爆発により生じる蒸気の割合が増えたためであろう。反対に合金線の場合、エネルギー率の増加に伴って Si の酸化が促進され、結晶化度の悪いまたは非晶質の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 化合物が生成することによりピーク強度が相対的に低下したと考えられる。

Table 3 Al および Al-Si 合金線の線爆発条件

| 線 材        | 不純物(%) | 直径(mm) | 充電電圧 (kV) | エネルギー率(—) |
|------------|--------|--------|-----------|-----------|
| Al         | <0.01  | 0.5    | 2.0~9.0   | 0.43~8.8  |
| Al-5.2%Si  | <0.1   | 1.6    | 7.0~9.5   | 0.51~0.95 |
| Al-12.1%Si | <0.1   | 0.5    | 1.5~9.0   | 0.24~8.5  |
|            |        | 1.0    | 3.5~9.5   | 0.32~2.4  |

ただし、コンデンサー容量は 80  $\mu\text{F}$  である。

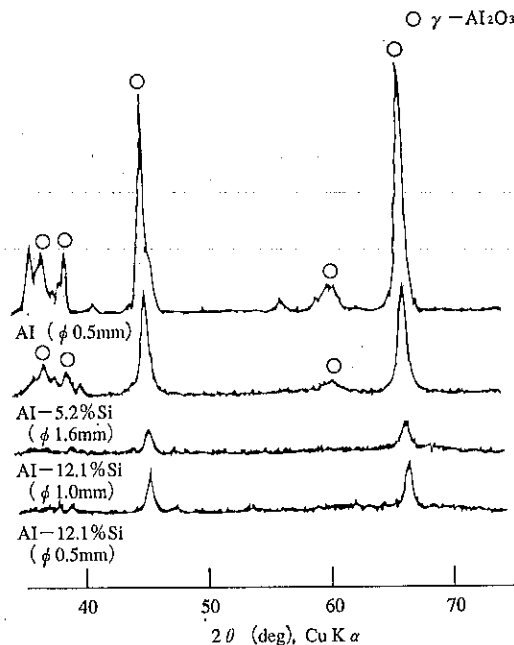


Fig. 16 エネルギー率約1における Al および Al-Si 合金線の線爆発により得られた微粒子のX線回折図形

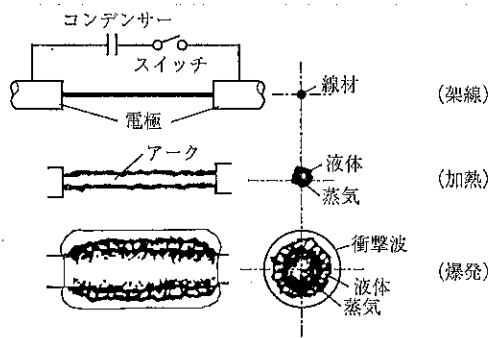


Fig. 17  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (440) 面のX線回折ピーク強度とエネルギー率の関係

非晶質相の存在を確認するため、Fig. 16 と同一試料の赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果を Fig. 18 に示す。いずれの微粒子の赤外線吸収スペクトルもブロードで結晶化度はあまりよくないが、波数  $800\text{cm}^{-1}$  付近の吸収ピークは  $\text{AlO}_4$  四面体に帰属するので<sup>21)</sup>、これはスピネル型  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の生成を支持する結果である。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  微粒子に観測される波数約  $1100\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークは Si-O 結合の伸縮振動に伴うものである<sup>21)</sup>。この点とX線回折図形に  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  と若干の金属以外の回折ピークは見られないことより、合金線から結

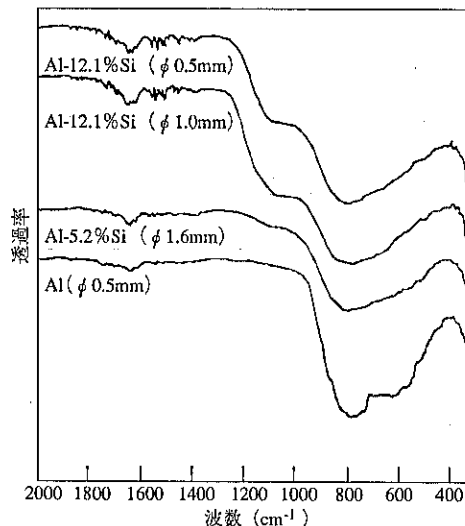


Fig. 18 エネルギー率約1における Al および Al-Si 合金線の線爆発により得られた微粒子の赤外線吸収スペクトル

晶化度の悪いまたは非晶質の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  化合物が生成したと考えられる。

これらの微粒子の TG-DTA 分析によると、どの微粒子にも重量変化はなかったが、Al-12.1% Si 線の線爆発より得られた微粒子にのみ  $1153\sim 1243\text{K}$  の温度範囲に小さな発熱変化が認められた。また、それらの熱分析後の微粒子のX線回折を行ってみると、ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) が同定された。一方、Fig. 19 に示した種々の温度に加熱した微粒子の赤外線吸収スペクトルによると、温度の上昇とともに波数  $1150$ ,  $900$ ,  $820$ ,  $750$  および  $550\text{cm}^{-1}$  に明瞭な吸収ピークが現れてくるのがわかる。このスペクトルはムライト結晶のものと一致する。これらのことから、発熱変化は非晶質の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  化合物よりムライトが生成したのに伴うものであると言える。ムライトの生成過程には非晶質相からの直接的な相転移と  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を経由する場合があると言われている<sup>22)</sup>。線爆発法微粒子の場合その過程は厳密には不明であるが、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相への  $\text{SiO}_2$  の固溶はなかったので非晶質相から直接ムライトへ相転移したものと思われる。  $1473\text{K}$  までの加熱によって、最終的に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粒子は  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  に、また  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  微粒子は  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  とムライトに相転移した。なお、発熱ピークの温度は充電電圧の増加とともに低下したが、これは微粒子の粒径が小さくなるためである。

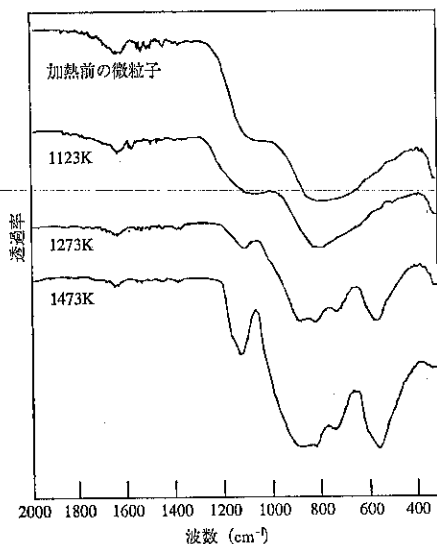


Fig. 19 種々の温度に加熱後の  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  微粒子の赤外線吸収スペクトル ( $\phi 1.0\text{mm}$  の Al-12.1% Si 線, 充電電圧6.5kV)

#### 5.4 $\text{SnO}_2$ 微粒子の性質<sup>23)</sup>

$\text{SnO}_2$  は透明導電性薄膜や半導体ガスセンサーに使用される機能性セラミックスのひとつである。ところが、 $\text{SnO}_2$  単独での常圧焼結は高温での解離による  $\text{SnO}$  ガス発生のため、一般に困難であると言われている。そこで、純度99.9%以上、寸法  $\phi 0.50 \times 55\text{mm}$  の Sn 線から、空気中における線爆発によって  $\text{SnO}_2$  微粒子を製作し、その焼結特性を調べてみた。

生成微粒子は大部分  $\text{SnO}_2$  であるが、エネルギー率が低いときには若干  $\beta\text{-Sn}$  も残留した。これらの微粒子を加熱すると、微粒子中の  $\beta\text{-Sn}$  は 873K までにすべて酸化した。その重量変化から計算された  $\beta\text{-Sn}$  の重量は、エネルギー率が約2以下の場合に3~8%であった。これらの金属はすでに述べたように液滴の不完全な酸化のために残留したと思われる、その微粒子は球状であった。一方気相反応により生成した微粒子の形状は丸みはあるが不定形で、若干晶癖を持った微粒子も見られた。その TEM 写真の一例を Fig. 20 に示す。また Ag 微粒子の場合と同様の方法により求めた結晶子径は、エネルギー率約4まではエネルギー率の増加とともに 0.065 から 0.035  $\mu\text{m}$  に急激に減少し、それ以上のエネルギー率ではほぼ一定になった。この傾向は Ag 微粒子にも見られたが、その値は Ag 微粒子の結晶子径の約 1/2 と小さく、メジアン径も 0.2~0.4  $\mu\text{m}$  の範囲であった。

充電電圧 7.5kV (エネルギー率 10.5) で得られた微粉体について常圧焼結を行った。結果の一例を Fig. 21 に示す。同図は、焼結時間 60min における焼結体の相対密度および重量減少率と温度の関係を調べた結果で、温度の上昇とともに相対密度85%まで緻密化が進行していることがわかる。助剤なしの  $\text{SnO}_2$  焼結体の相対密度は従来の報告<sup>24)</sup>では50~60%であるのに比較すると、線爆発法  $\text{SnO}_2$  微粉体の焼結性は優れている。しかし、同図より明らかなように  $\text{SnO}$  ガスの発生に伴う重量減少があるためそれ以上の緻密化はできなかった。

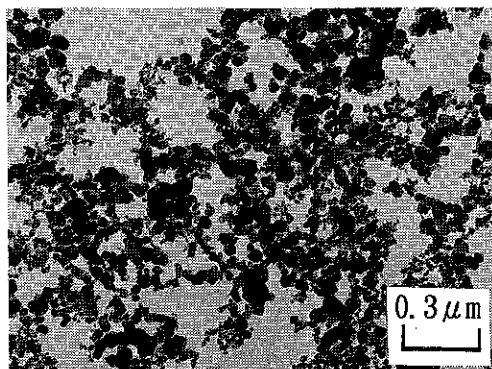


Fig. 20 気相反応により生成した  $\text{SnO}_2$  微粒子の TEM 写真 (充電電圧5.5kV)

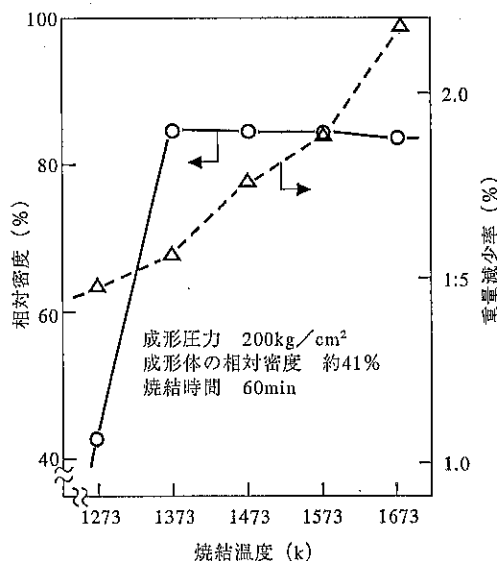


Fig. 21 線爆発法  $\text{SnO}_2$  焼結体の相対密度および重量減少率と焼結温度の関係

## 6. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> および Ar ガス雰囲気中で の Ti および Al 線の線爆発<sup>25)</sup>

線爆発の際生じる衝撃波のため、容器内の雰囲気気を厳密にコントロールすることは難しいが、微粒子の酸化状態や窒化物生成の可能性に関する知見を得ることは重要な課題である。そこで、Ti ( $\phi 0.508 \times 55\text{mm}$ ) 線または Al ( $\phi 0.50 \times 55\text{mm}$ ) 線に直接 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> または Ar ガスを吹きつけて線爆発を行ってみた。装置のコンデンサー容量は 40  $\mu\text{F}$ 、また充電電圧は 6.5 kV とした。各々のガスを流速約 30 l/min で容器内に 3 min 導き、そのまま線爆発および生成微粒子の回収を行った。なお、容器の内容積は 22.8 l である。

それぞれの雰囲気中で Ti 線の線爆発から得られた微粒子の X 線回折図形を Fig. 22 に示す。O<sub>2</sub> ガス中での生成物は空気中の場合と同じであるが、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の生成量は 87.6% と空気中の 80.1% よりも多かった。N<sub>2</sub> ガス中で生成した微粒子は TiN と同定され、他の生成物は見られない。

TiN 微粉体は黒色であったが、1473K, N<sub>2</sub> ガス雰囲気中で焼結すると TiN 特有の黄金色を呈した。また Ar ガス中の生成物に金属が認められないのは、ガス置換が不十分なためもしくは金属微粒子が生成したとしても空気に触れれば容易に反応してしまうためであろう。TiN 微粒子は Fig. 23 の TEM 写真に見られるように、球

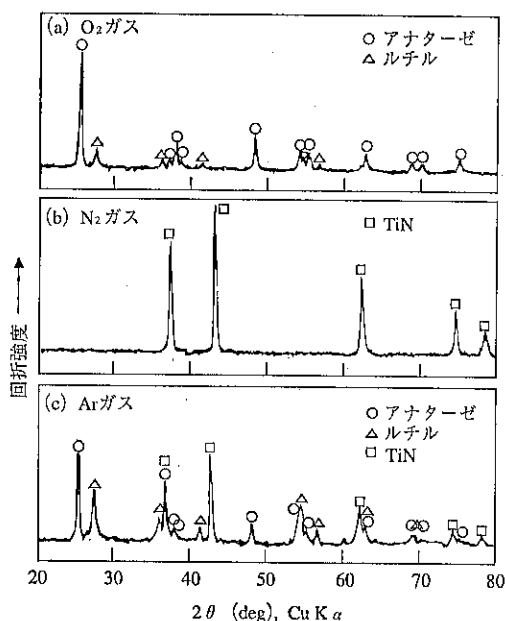


Fig. 22 Ti 線の O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> および Ar ガス雰囲気中での線爆発より得られた微粒子の X 線回折図形

形のものもあるが正方形のものも存在している。これらは岩塩型構造の晶癖を示し、金属蒸気と N<sub>2</sub> ガスの反応により生成したと考えられる。しかし、プラズマ法<sup>26)</sup>に比べ、晶癖のない大きな微粒子も残っているため、線爆発法はプラズマ法ほど温度が高くないようである。一方、O<sub>2</sub> および Ar ガス中で生成した微粒子は、空気中の場合と同様に球状であった。

Al 線を用いると、それぞれ O<sub>2</sub> ガス中では  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が、N<sub>2</sub> ガス中では Al と AlN が、また Ar ガス中では Al と  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成していた。N<sub>2</sub> ガス中の場合、Ti 線と異なり完全には窒化物になっていなかった。これは TiN の生成自由エネルギーが AlN の生成自由エネルギーよりも小さいためと考えられ、プラズマ法でも完全に AlN とするのは困難であると報告されている<sup>26)</sup>。また Ar ガス中の場合、Ti よりも Al の方が酸化されやすいにもかかわらず、かなり金属微粒子が生成した。その理由には、Al 微粒子の酸化皮膜が緻密なため内部まで酸化が進行しないことおよび Al の熱伝導率が Ti よりも約 10 倍大きいことなどから考えられる。

前述のように今までのところ雰囲気気の厳密な制御はできていない。しかし、減圧のもとで線爆発ができれば機密性のよい容器を用いることができるので、金属や窒化物だけから成る微粒子を作製できる。これまで減圧下での線爆発は気体中への放電を伴うのでほとんど実施されていないが、最近減圧プラズマ溶射法の手法を線爆発溶射法に導入し、これにより酸化を抑制した緻密な超硬合金皮膜が得られることが報告された<sup>27)</sup>。この方法を使うと、さらに制御された酸化物以外の微粒子も作製できると思われる。

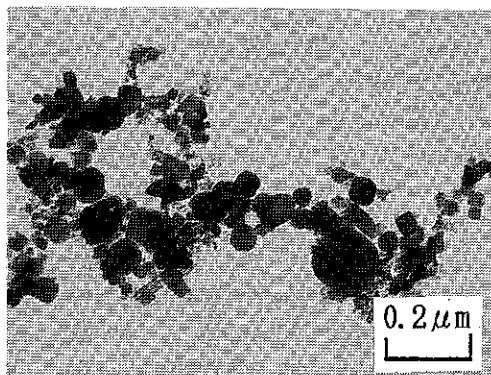


Fig. 23 TiN 微粒子の TEM 写真

## 7. おわりに

線爆溶射法を進展させ、線爆発を利用した金属・合金およびセラミック微粒子の作製について、著者らがこれまで行ってきた研究を紹介した。

本方法は非連続的プロセスであるが、金属蒸気を経由する点ではガス中蒸発法や気相反応法に似ており、金属液滴から生成する微粒子も作製できる点では溶湯噴霧法（アトマイズ法）にも近い。その特徴は、(1)多くの場合、球状のサブミクロン微粒子が得られること、(2)線爆発の雰囲気調整すれば酸化物以外のセラミック微粒子作製の可能性があること、(3)微粒子の化学組成は線材の化学組成に依存し、気相反応法に比べ微粒子の汚染要因が少ないことおよび(4)装置、操作が簡便なことなどである。しかし、金属蒸気と液滴の両方から微粒子が生成するため粒度分布がブロードであること、出発原料が線または箔状であるため材料の化学組成が制限されること、および爆発に伴って生じる音や衝撃波が大きいことなど今後検討すべき課題も多い。

著者らはこれらの点を踏まえ、装置の改良や得られた微粒子の応用も考慮して系統的に研究を進めたいと考えている。

## 引用文献

- 1) 小田正明：固体物理，別冊特集号「超微粒子」，(1984)，103.
- 2) 上田良二：ibid., 1.
- 3) 武田義章：化学総説，48 (1985)，143.
- 4) 伊藤 普：日本金属学会会報，11 (1972)，369.
- 5) F. G. Karioris, B. R. Fish and G. W. Royster : Exploding Wire, Ed. by W. G. Chace and H. K. Moore, Plenum Press, New York, 2 (1962)，299.
- 6) 宮田謹一，澤岡昭：窯業協会誌，90 (1982)，610.
- 7) 梶原寿郎，福田重久：材料，24 (1975)，1003.
- 8) 梶原寿郎，福田重久，伊藤 普：日本溶射協会誌，5 (1968)，234.
- 9) 加瀬 薫，伊藤 普，三橋靖郎：粉体および粉末冶金，16 (1970)，338.
- 10) 馬越幹男，吉富俊之，伊藤 普，川口清一：粉体粉末冶金協会昭和62年度秋季大会講演概要集，(1987)，10.
- 11) 馬越幹男，吉富俊之，伊藤 普，加藤昭夫：1993年粉末冶金国際会議，京都，(1993. 7) 発表予定.
- 12) O. Kubaschewski and C. B. Alcock : Metallurgical Thermochemistry, 4th Ed., Pergamon Press, New York, (1979).
- 13) B. D. Cullity, 松村源太郎訳：X線回折要論，アグネ，(1961)，101.
- 14) K. Nagashima, T. Himeda and A. Kato : J. Materials Science, 26 (1991)，2477.
- 15) 加瀬 薫，伊藤 普，三橋靖郎：粉体および粉末冶金，20 (1973)，67.
- 16) 馬越幹男，伊藤 普，加藤昭夫：窯業協会誌，95 (1987)，262.
- 17) Y. Suyama and K. Kato : J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976)，146.
- 18) R. A. Spurr and H. Myers : Anal. Chem., 29 (1952)，760.
- 19) 馬越幹男，中村良三，吉富俊之，伊藤 普，加藤昭夫：日本セラミックス協会1992年会講演予稿集，(1992)，110.
- 20) 馬越幹男，中村良三，吉富俊之，伊藤 普，加藤昭夫：第9回日韓ニューセラミックスセミナー，慶州，(1992)，109.
- 21) 柳ヶ瀬勉，杉之原幸夫：鉄と鋼，57 (1971)，142.
- 22) K. Okada, N. Otsuka and J. Osaka : J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986)，C251.
- 23) 馬越幹男，吉富俊之，伊藤 普，加藤昭夫：日本セラミックス協会1991年会講演予稿集，(1991)，209.
- 24) たとえば，S. J. Park, K. Hirota and H. Yamamura : Proc. Sintering '87, Tokyo, (1987)，791.
- 25) 馬越幹男，吉富俊之，伊藤 普，加藤昭夫：粉体粉末冶金協会平成元年度春季大会講演概要集，(1989)，44.
- 26) 宇田雅廣：表面，24 (1986)，295.
- 27) 福田重久，松原監壮：日本溶射協会誌，26 (1989)，H1074.

## 新製品紹介

半湿式造粒機「ギアペレタイザー」

連続式混合・混練造粒機「エクストールド・オー・ミックス」

乾式造粒機「ファーマパクター」

乾式造粒機「コンパクター」

ビーベックスプロジェクト\*

ホソカワ/ビーベックス造粒機シリーズは、新たにホソカワミクロングループ入りした世界的に著名な欧米の化工機メーカー、ビーベックス社（現ホソカワビーベックス社）が開発した製品であり、医薬品、化学薬品等多くの分野において豊富な納入実績がある。

### 1. 半湿式造粒機「ギアペレタイザー」

#### • 造粒機構

本造粒機は自己成型ギア式押し造粒機に分類される装置であり、その構造の概念図を Fig. 1 に示す。造

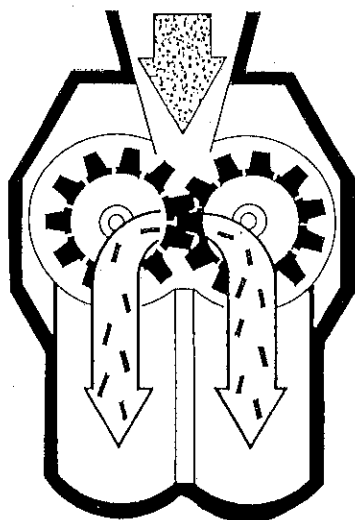


Fig. 1 ギアペレタイザーの概念図

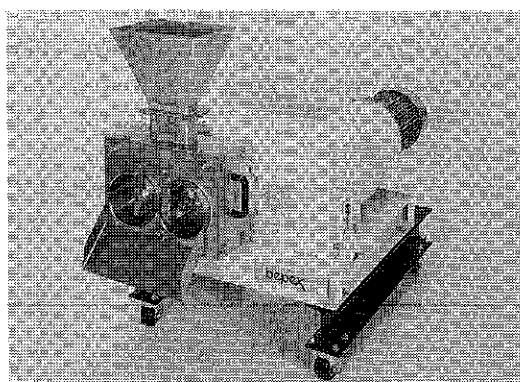


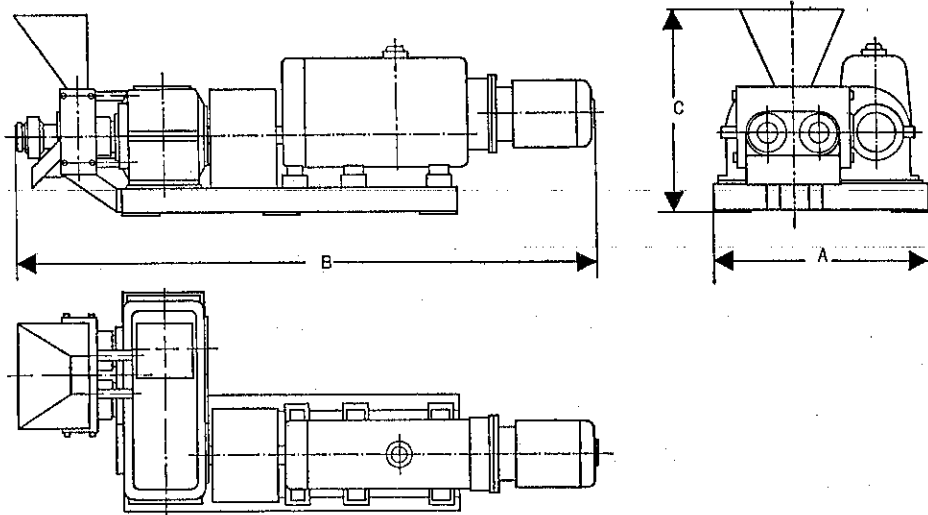
Photo 1 ギアペレタイザー GCS 200/60

粒の原理としては、噛み合っている2個の中空なギアロールを用いる方法で、ギアロールの歯底には材料を押し出すための穴がロールの中心に向けて設けられている。ホッパーから原材料が投入されると、回転するギアロールの噛み込みにより、材料は順次圧縮されながら歯底に設けられた穴を通して押し出され、ロール内側に取付けられたスクレーパナイフにより適当な長さに切断されペレット状となる。

#### • 特 長

- (1) 比較的硬いペレットが得られ、硬さと製品径の調整が可能である。
- (2) ギアロールの取り外しが容易で、清掃、ノズルの交換が簡単である。
- (3) ギアロールは加熱、冷却できる構造になっている。（低融点物質の造粒も可能）
- (4) バインダー（媒質）の添加量を比較的少くすることができる。
- (5) ペレットの直径は通常  $\phi 3 \sim 10\text{mm}$ （条件によって

\* ホソカワミクロン株式会社  
(〒573 枚方市招提田近1-9)  
Tel. (0720) 55-2220



は  $\phi 1 \sim 2 \text{ mm}$  も可能), 長さは  $3 \sim 20 \text{ mm}$  程度である。

### •適用分野

次の様な材料についての納入実績がある。  
医薬品, 農薬, 飼料, 合成樹脂, 食品, 触媒等

### •標準仕様

| 型 式      |        | GCS<br>200/40 | GCS<br>200/60 | GCS<br>300/100 | GMS<br>200/100 | GMS<br>300/200 |
|----------|--------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| ロ ー ル 径  |        | mm 200        | 200           | 300            | 200            | 300            |
| ロ ー ル 幅  |        | mm 40         | 60            | 100            | 100            | 200            |
| 所要動力(平均) |        | kW 4          | 7.5           | 18.5           | 11             | 22             |
| 重 量      |        | kg 800        | 1,000         | 3,200          | 1,800          | 3,200          |
| 寸 法      | 幅 (A)  | mm 850        | 850           | 1,230          | 960            | 1,460          |
|          | 奥 行(B) | mm 1,510      | 2,300         | 2,800          | 2,900          | 3,630          |
|          | 高 さ(C) | mm 780        | 780           | 1,095          | 650            | 1,040          |

## 2. 連続式混合・混練造粒機「エクストルード・オー・ミックス」

### •造粒機構

本造粒機は前押し式スクリー型押し造粒機に分類される装置である。構造の概念図を Fig. 2 に示す。本機は1本のパドル付き水平シャフトとチャンバーに取り付けられた固定爪およびオリフィスプレートより構成されており, チャンバーの一端には原料とバインダーの投入口が別々に設けられている。供給された原料とバインダーはパドルの回転により混合・混練・圧縮作用を受

けながらチャンバー内を排出側に移動する。固定爪の役割は材料がパドルと共回りするのを防ぐことであり, その結果混合・混練が効果的に行われる。またチャンバーの中間に設けられたオリフィスプレートは, 材料の塊を破壊すること, およびバックプレッシャを発生させ混合・混練作用を強めるためのものである。チャンバーを移動した材料は, 排出部に設けられたオリフィスプレートより押し出され造粒体となる。

なお, 本機は優れた混合・混練特性を持つことから, 混練機・捏和機として使用することも可能であり, 多数の納入実績がある。

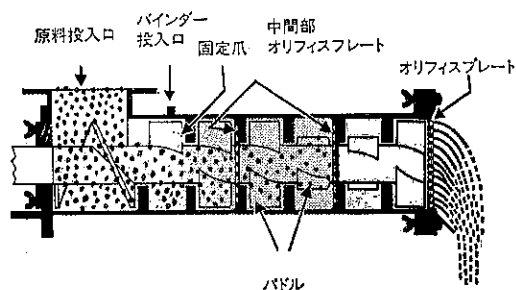


Fig. 2 エクストルード・オー・ミックスの概念図

### •特 長

- (1) 予備混練工程無しに少量のバインダーにより連続して造粒できる。
- (2) 造粒体の直径を簡単に調節することができる。  
( $\phi 0.5 \sim 6 \text{ mm}$ )
- (3) ケーシングはジャケット構造であり, 加熱・冷却が可能である。

(4) 多種類の原料粉体とバインダーを均一に混合・混練することができる。

#### ●適用分野

食品、飼料、合成樹脂、農薬、洗剤等

#### ●標準仕様

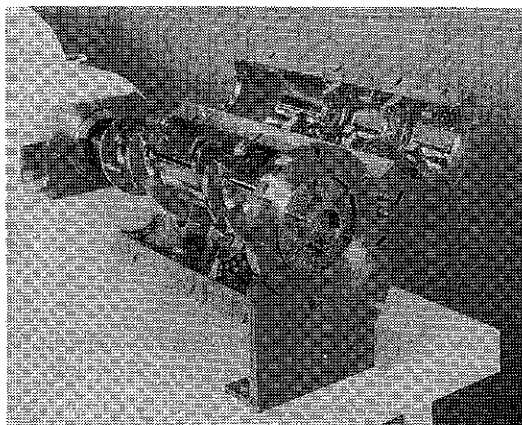


Photo 2 エクストルド・オー・ミックス EM-6

| 型 式     |     |    | EM-6  | EM-10 | EM-12 | EM-15 |       |
|---------|-----|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 所 要 動 力 |     |    | kW    | 7.5   | 15    | 30    | 45    |
| 概略寸法    | 幅   | mm | 1,000 | 1,300 | 2,000 | 2,000 |       |
|         | 奥 行 | mm | 1,500 | 1,800 | 2,100 | 2,500 |       |
|         | 高 さ | mm | 1,400 | 1,600 | 1,100 | 1,200 |       |
| 概 略 能 力 |     |    | kg/Hr | 300   | 600   | 1,100 | 1,800 |

### 3. 乾式造粒機「ファーマパクター (コンパクト)」

「コンパクト」は、ラボ・少量生産用のLシリーズと生産用のKシリーズから構成されており、ここで紹介

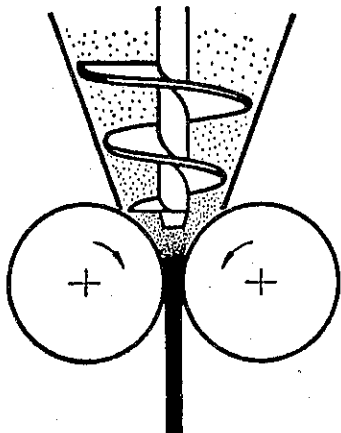


Fig. 3 ファーマパクターの概念図

する「ファーマパクター」は「コンパクト L シリーズ」の中で特に医薬、食品向け仕様としたものである。本機はロールの脱着を容易な構造とし、機械清掃を簡単に出来る様設計したものであり、装置の概念図を Fig. 3 に示す。

#### ●構 造

原料粉体は上部のホッパーに供給され、縦型スクリーにより等速で回転しているロール間に押し込まれ圧縮作用をうける。ユニット化された圧縮ロールとベアリングはフレームに固定されており、それらは数分で装置から取り外すことが出来る構造となっている。さらに、供給部（ホッパー、スクリー、駆動部）についても昇降装置により上部に持ち上げ水平に回転させることが出来るので清掃が容易である。また、発塵および外部からのコンタミ防止の為にロール部カバーも取り外しが容易である。成形体の硬さ調節はロールとスクリーの回転速度比により行い、フレームに取り付けられたロードセルにより材料に加えられた圧縮力を測定する。ロールの形状は平滑型、波型、ブリケット型を使用する事が出来、様々な要求に対応する事が可能である。

通常、「ファーマパクター」で得られた成形体の解砕には、スクリーン付き整粒機である。「フレッククラッシャー」を用いる。その概念図を Fig. 4 に示す。本機の場合も清掃が容易な様に、ローター、スクリーンが装置前面から簡単に取り外せる構造になっている。また、「ファーマパクター」のロール部カバーと密着して接続出来る為、発塵・外部からのコンタミを防止できる。

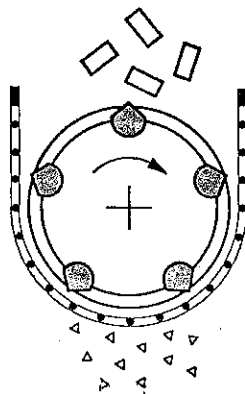


Fig. 4 フレッククラッシャーの概念図

#### ●ファーマパクターの特長

- (1) ロールと軸受けがユニット化されている為、取り外しが容易で清掃が簡単である。

- (2) フレーククラッシャーとの組合せにより、歩留まりの高い造粒製品が得られる。
- (3) ロールの圧縮力が容易に調整出来る。
- (4) 材料の圧縮力をコントロール出来るので過圧縮を防止出来る。
- (5) 様々な形状のロール、及び押込みスクリーンを選択出来る。

#### ●適用分野

「ファーマパクター・コンパクトターKシリーズ」には次の様な納入実績がある。

医薬品、食品、金属酸化物等

#### ●標準仕様

ファーマパクターL200/50P+フレーククラッシャーFC-200

| 型 式  |           |       | L200/50P+FC-200 |
|------|-----------|-------|-----------------|
| 所要動力 | ロ ー ル     | kW    | 3.7             |
|      | ス ク リ ュ   | kW    | 0.75            |
|      | ロ ー タ ー   | kW    | 0.75            |
| 回転数  | ロ ー ル     | r.p.m | 3~15            |
|      | ス ク リ ュ   | r.p.m | 18~90           |
|      | ロ ー タ ー   | r.p.m | 20~200          |
| 寸 法  | 奥 行 (A・D) | mm    | 1700・800        |
|      | 幅 (B・E)   | mm    | 750・800         |
|      | 高 さ (C・F) | mm    | 1400・250+α      |

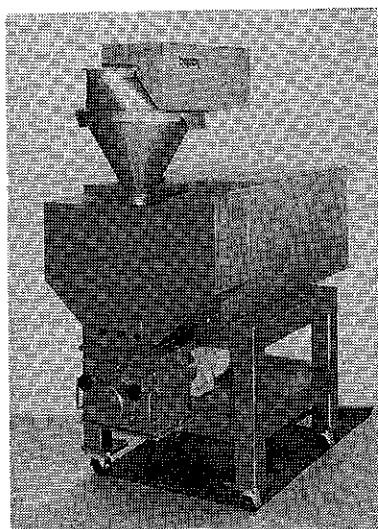
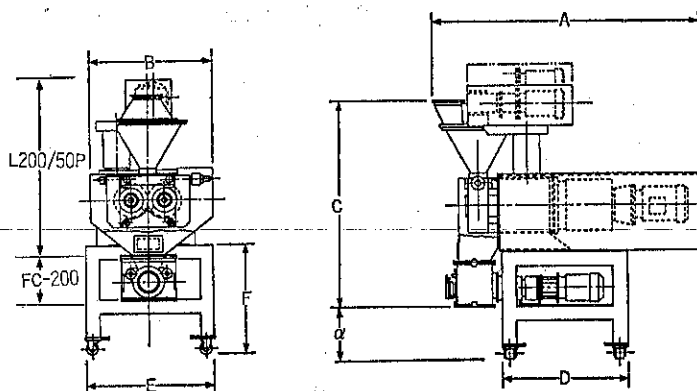


Photo 3 ファーマパクターL200/50P+フレーククラッシャーFC-200

#### 4. 乾式造粒機「コンパクトター・Kシリーズ」

##### ●造粒機構

本機はファーマパクターと同様の原理に基づき、圧縮ロールにより粉体原料を圧縮成形するが、より効率的な圧縮を行なう為に圧縮力の調整方法を、処理する原料に合わせて変更する事も出来る。

##### ●特 長

ファーマパクターの特長をすべて持ち合わせているが、さらに次の特長がある。

- 1) 油圧昇降式押し込みフィーダーの採用により、処理原料に応じた形状のスクリーンの交換、清掃が容易に行なえる。
- 2) 発塵を押さえられる仕様である。

## ●標準仕様

### コンパクター・Kシリーズ

| 型 式              |         | L200/50 | K200/100 | K300/200 | K300/300 |
|------------------|---------|---------|----------|----------|----------|
| ロ ー ル 径          | mm      | 200     | 200      | 300      | 300      |
| ロ ー ル 幅          | mm      | 50      | 100      | 200      | 300      |
| 所<br>要<br>動<br>力 | ロ ー ル   | kW      | 3.7      | 5.5~11   | 7.5~22   |
|                  | ス ク リ ュ | kW      | 0.75     | 3        | 7.5      |
| 圧 縮 力            | KN/cm   | 30      | 25       | 30       | 20       |
| 重 量              | kg      | 1,000   | 2,500    | 6,440    | 6,670    |
| 寸<br>法           | 幅 (A)   | mm      | 800      | 1,070    | 1,800    |
|                  | 奥 行 (B) | mm      | 1,450    | 2,950    | 3,200    |
|                  | 高 さ (C) | mm      | 1,000    | 1,540    | 2,100    |

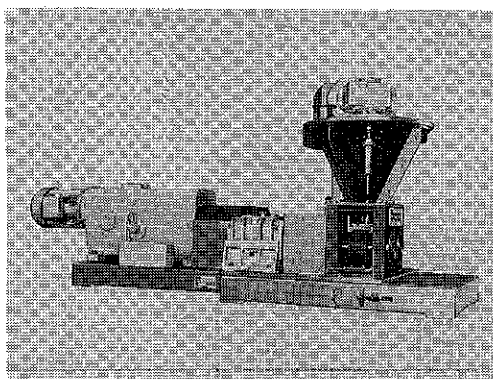
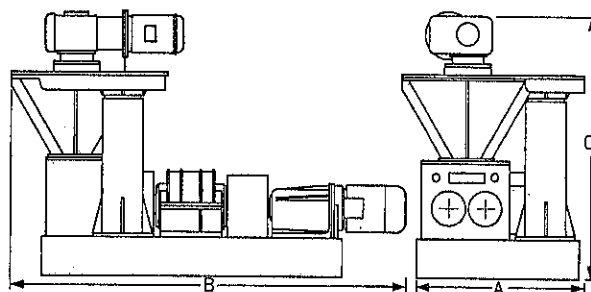


Photo 4 コンパクター K200/100



## 特許一言メモ No.139

### ——新しい公報のフロントページ——

平成2年12月1日以降の電子出願による公開公報はフロントページ（第1ページ）に、書誌的項目のほかに要約と選択図が掲載され、このページだけで発明の概要が分かるようになっている。

「書誌的項目」とは、公報番号、発行日、分類番号、出願日、出願番号、発明の名称、出願人、発明者、代理人などである。

「要約」とは、発明の概要を、発明の属する技術分

野、技術的課題とその解決方法などを明瞭に理解することができるように短い文章で記載したもの。

「選択図」とは、要約の内容と合致したもので発明の概要を理解する手助けとなるもので、いずれも出願時、出願人が作成、選択したものである。

なお、2ページ以降は明細書とその図面で従来どおり（実案は要部公開）となっている。

（特許室）

## 新製品紹介

# 流動乾燥造粒機ラボタイプ

粉体工学研究所\*

## 1. はじめに

混合・造粒・乾燥・冷却等の一連の単位操作を単一のコンテナ内で連続して行うことができるバッチ式流動層造粒装置は、品種切り替えが容易で、GMP (Good Manufacturing Practice: 製造および品質管理に関する基準) の要求への適応性に優れることから、医薬品業界を始め、食品、飼料、ファインケミカル等の分野に幅広く使用されている。

弊社のこの種の流動層装置としては、造粒・コーティング操作を目的に分散板に付着防止型の特殊2流体ノズルがセットされた流動乾燥造粒機のフルイドベッドプロセッサと、特に環境衛生面、安全性などの要望に対して開発されたサニタリー構造で防爆型の流動乾燥機のフルイドベッドドライヤがある。標準型式として、フルイドベッドプロセッサは1バッチ処理量で100L~3000Lまでの7機種、フルイドベッドドライヤでは300L~1000Lまでの4機種があり、それぞれ生産機として上記の分野などに幅広く採用されている。

80年代半ばから、流動層造粒法をベースに攪拌造粒原理や転動造粒原理を組入れたいわゆる複合型造粒装置が出現し、多種多様な複合化機能粒子の生産が可能となってきた。この複合型造粒装置は従来型の流動層造粒機では困難であった、重質で球形の造粒体を容易に製することができるなど、操作条件を変更することで得られる造粒体の物性を広範囲に選択することが可能で、より高度な粒子設計ができるようになった。そのため、特に付加価値の高い造粒体の少量多品種生産機として従来型の流動層造粒装置に変わって多用されるようになってきている。

本文で紹介する流動乾燥造粒機ラボタイプ (Photo. 1) は、この複合型造粒原理を取入れた試験研究用途の

ラボ機であり、また従来までなかった上述のフルイドベッドプロセッサやフルイドベッドドライヤに対応する小型試験機として開発された。以下に本機の概要を記述する。

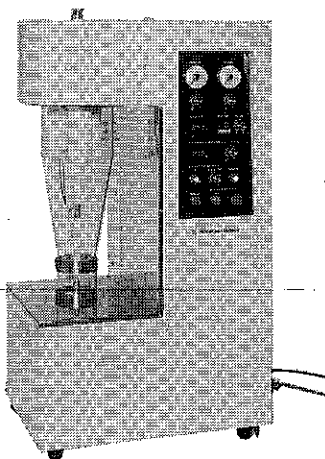


Photo. 1 流動乾燥造粒機ラボタイプ

## 2. 本機の構造

本機は1台で混合、造粒、コーティング、乾燥等の処理ができるサニタリー構造のバッチ式試験研究用複合型造粒機あり、このベーシックタイプは幅広い分野で導入していただけるよう低コスト化を図っている。本機の外形ならびに主要寸法を Fig. 1 に示す。

### 2.1 スリット回転円盤の構造と粉体挙動

スリット付き回転円盤の構造を Fig. 2 に示す。スリット円盤はその上面が上向き突出の滑らかな円錐面に形成された中空体で、円盤底部には流動化空気の入力口が開けられている。流動化空気は一旦円盤内に収容され、円錐面上に円盤の径方向外向に開口されたスリットから定圧的に噴出されるとともに、他方ケーシングの内壁近傍に形成される円盤のケーシングとのスリットからも鉛直方向に噴出される。

\* ホソカワミクロン株式会社  
(〒573 枚方市招提田近1-9)  
Tel. (0720) 55-2220

仕込み原料は半径方向外向きの空気流によって環状に浮遊しつつ外向き移動力を受け、これに円盤上面の円滑な傾斜面に沿う下方への流動作用と円盤の回転による旋回作用が複合的に付与されて、円盤上面の傾斜面上側から遠心方向のケーシング内壁近傍へ流動する。そこで鉛直方向に噴出する空気流によって内壁に沿うように上昇

したうえで、圧力損失の低いケーシングの中心方向斜め下方へ流動して円盤の傾斜面上に戻される。原料はこれらの一連の流動現象が繰り返されることにより均一に混合され、造粒操作に適した循環流を形成するようになる。

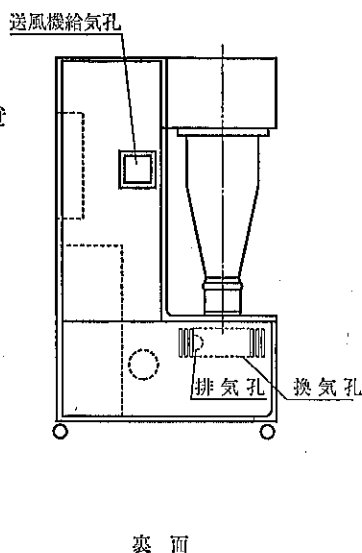
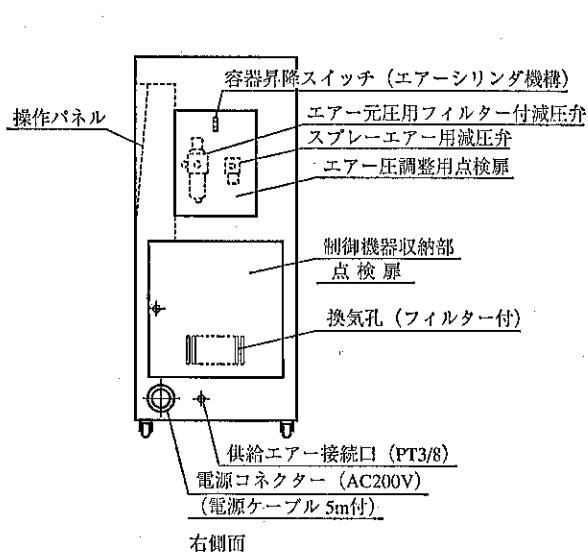
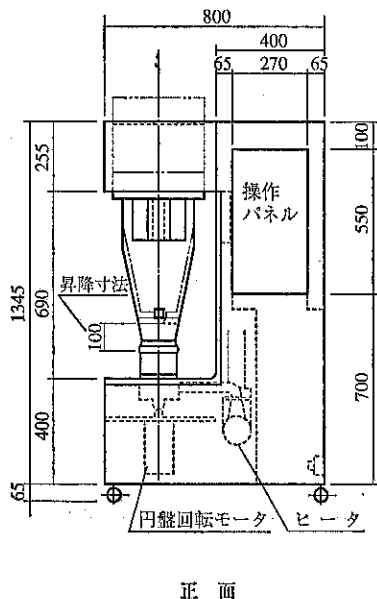
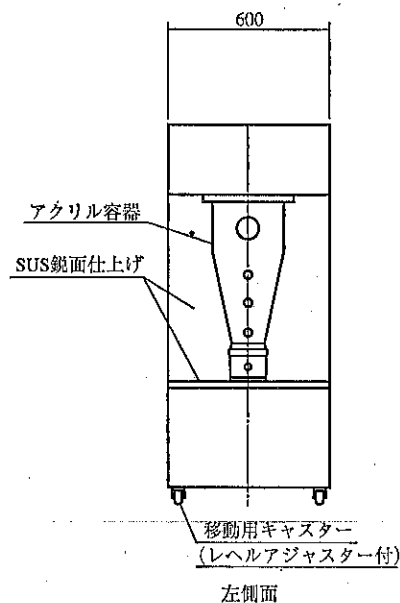


Fig. 1 流動乾燥造粒機ラボタイプ外形ならびに主要寸法

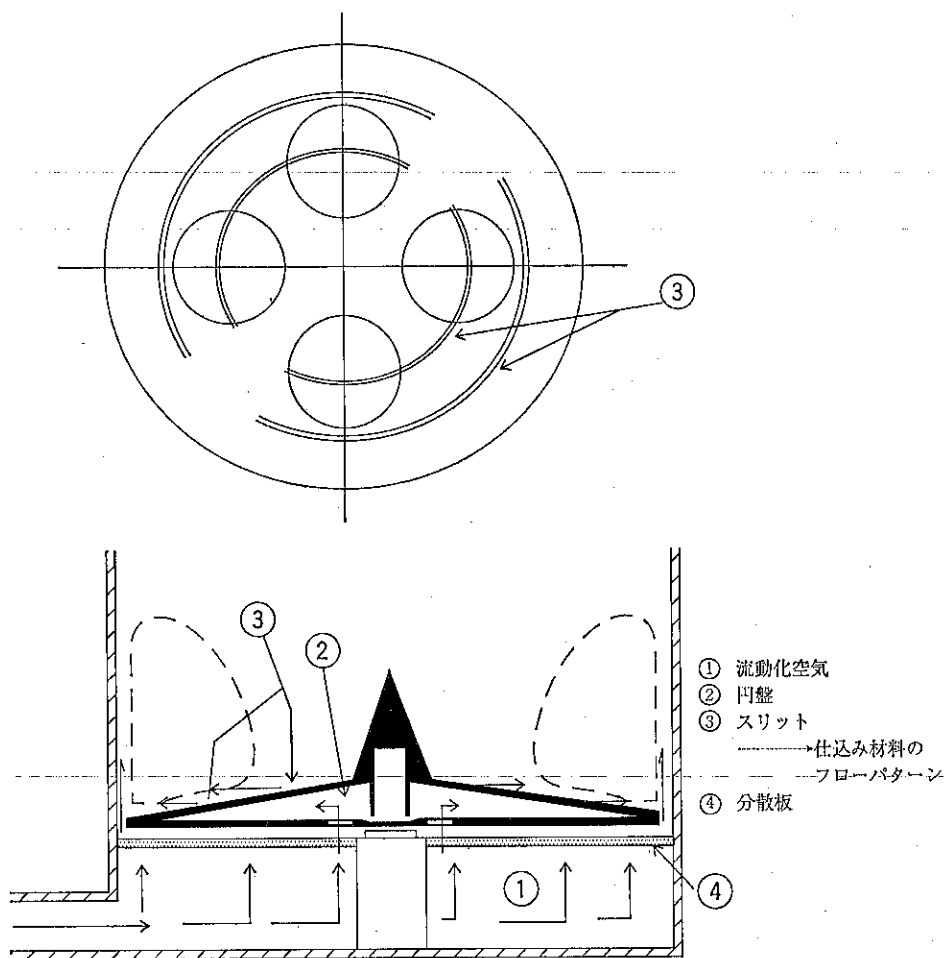


Fig. 2 スリット付き回転円盤の構造

## 2.2 装置フロー

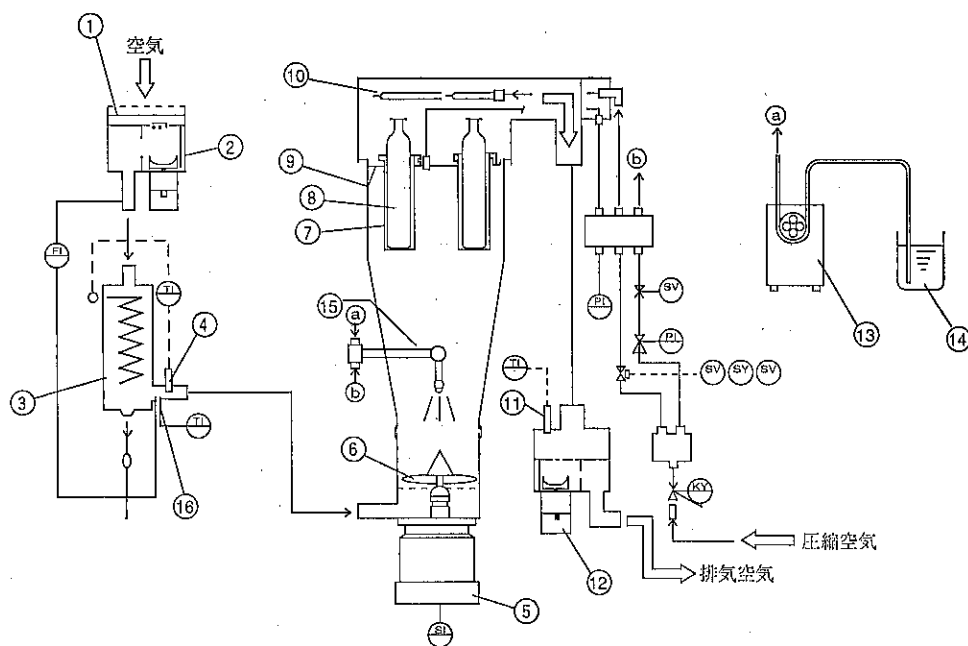
装置フローを Fig. 3 に示す。機外よりエアークリタ①を通して送風機②により吸引された空気は、ヒータ③によって一定温度に加熱され、スリット円盤④を通して粉体材料を流動化させる。このスリット円盤を回転させることによって粉体材料に転動と攪拌作用を与えることができる。

一方、粉体材料を結合させるバインダはポンプ⑤によって、スプレーノズル⑥へ送液され、ノズルの先端で、レギュレータによって圧力調節されたコンプレッサーエアーと混合され、流動している粉体材料に向けて噴霧される。ここで、粉体材料の粒子間に結合剤の液体架橋が形成され、これが熱風による乾燥により固化され、この工程を繰り返すことによって、粉体材料は次第に大きな

顆粒に成長していく。本機ではトップスプレー方式を採用し原料循環流へバインダを2流体ノズルにより噴霧して造粒操作を行う。尚、スプレーノズルの取付け高さは原料の仕込み量などに応じて3段階の調節が行える。

次に、粉体材料中の微粉はフィルタ⑦で捕集され、電磁弁とタイマによってブローチューブ⑧から定期的に吹き出されるコンプレッサーエアーにより、フィルタから払い落とされ、造粒・乾燥部に戻る。また、排気はフィルタ⑦を通して排風機⑨により機外に排出される。

流動層造粒機では通常 0.1~2 mm φ の範囲の不定形でポーラスな顆粒が得られるが、本機では更にスリット円盤を回転させることで、より球状に近い形状の、嵩密度の大きな顆粒を造ることが可能であり、より広範囲な顆粒の物性が選択できる。又、流動状態が悪い場合や、湿潤粉体の乾燥を行う場合においても、付属の攪拌羽根



①エアフィルタ ②ブロワ ③ヒータ ④サーモメータ ⑤モータ ⑥スリット円盤  
⑦フィルタバッグ ⑧ベンチュリーリテーナ ⑨チューブシート ⑩ブローチューブ ⑪サーモメータ  
⑫ブロワ ⑬ポンプ ⑭バインダ ⑮スプレーノズル ⑯サーモスタット  
a)バインダ入口 b)スプレー空気入口

Fig. 3 装置フロー

をスリット円盤に取付けて回転させることで、良好な流動層を得ることが可能である。

造粒体（顆粒）の形状、粒子径、嵩密度などの物性は **Table. 1** の操作条件を変えることで調節が可能で、所望の造粒体を作るには、操作条件を如何に適正な値にして実験できるかが操作上の大きなポイントとなる。

尚、本機ベシックタイプでの流動化空気量、円盤回転数、空気温度などの操作変数の調整は、装置前面のスイッチ、ボリュームの調節によって行う。

## 2.3 特徴

本機の特徴は以下の如くである。

- (1) 少量の材料（0.25～1 L）で運転でき、高価な材料や研究室での実験に最適である。
- (2) 特殊な構造の円錐状スリット回転円盤の作用により広範囲な性状の顆粒が得られる。
- (3) バグフィルタ部は弊社パルスエアーで長年の実績のあるベンチュリーとフィルタの採用により、効率の良い安定した連続集塵が可能である。またフィル

Table. 1 顆粒の物性に及ぼす操作因子

| 大 | ← 平均粒子径 → | 小 | 重質 | ← 顆粒密度 → | 軽質 | 球形 | → 形状 →   | 不定形 |
|---|-----------|---|----|----------|----|----|----------|-----|
| 小 | 噴霧空気量     | 大 | 大  | 噴霧空気量    | 小  | 小  | 空気速度     | 大   |
| 大 | 噴霧速度      | 小 | 小  | 空気速度     | 大  | 低  | 空気温度     | 高   |
| 大 | 噴霧量       | 小 | 低  | 空気温度     | 高  | 大  | スリット盤回転数 | 小   |
| 小 | 空気速度      | 大 | 大  | スリット盤回転数 | 小  |    |          |     |
| 低 | 空気温度      | 高 |    |          |    |    |          |     |
| 小 | スリット盤回転数  | 大 |    |          |    |    |          |     |

タは用途に応じて、ポリエステル織布、不織布（帯電防止処理、ゴアテック処理など）の中から選定できる。

- (4) 本機はサニタリー構造で各ユニット（造粒乾燥部、回転円盤部、エアークリスタ）の分解、洗浄、組立が容易に行える。
- (5) 造粒乾燥部は透明アクリル樹脂製になっているので内部の流動層の状態が観察できる。
- (6) 熱風送風部、排風部、制御部は、本体内に収納されていて、装置全面のスイッチ、ボリュームの調節

により容易に運転設定ができる。

- (7) 風量計、層内圧力計、スプレー空気圧力計、回転計、熱風温度計、排気温度計などを備えており、データの検討に便利である。
- (8) 単なる流動層造粒方式としても使用可能で、本方式との比較試験が行える。

## 2.3 仕様

本機ベーシックタイプの標準仕様を Table. 2 に示す。

Table. 2 ベーシックユニット仕様

|                                                                                               |                                                                               |                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 回 転 円 盤 部                                                                                     | 粉 接 部<br>仕 込 量 [l]<br>回転円盤径 [mm]<br>回 転 数 [rpm]<br>電 動 機 [kw]                 | SUS 304・アクリル樹脂製<br>0.25~1.0<br>125<br>0~1350<br>0.1 |
| バッグフィルタ部                                                                                      | バッグクリーニング方式<br>バッグフィルタ<br>フィルタ濾過面積 [m <sup>2</sup> ]                          | パルジェット逆洗<br>テトロン TF-55×3本<br>0.16                   |
| 熱風給気ブロワ                                                                                       | 空 気 量 [m <sup>3</sup> /min]<br>電 動 機 [kw]<br>熱 風 温 度 Max. [°C]<br>電気ヒーター [kw] | 2.5 (max.)<br>0.8<br>100<br>1.4                     |
| 排 風 ブ ロ ワ                                                                                     | 空 気 量 [m <sup>3</sup> /min]<br>電 動 機 [kw]                                     | 2.5 (max.)<br>0.8                                   |
| スプレーノズル                                                                                       | ノズル型式                                                                         | 2流体ノズル                                              |
| スプレーポンプ                                                                                       | 加 液 流 量 [ml/min]                                                              | 2~60                                                |
| 重 量                                                                                           | [kg]                                                                          | 約260                                                |
| 圧 縮 空 気 源                                                                                     | 圧 縮 空 気 [kg/cm <sup>2</sup> ]<br>圧 空 量 [Nm <sup>3</sup> /hr]                  | 5~7<br>2                                            |
| 使 用 電 源                                                                                       |                                                                               | AC 200V 単相, 3600VA                                  |
| ユーザー調達品                                                                                       |                                                                               | コンプレッサ <sup>1)</sup><br>スプレーポンプ <sup>2)</sup>       |
| 製品は改良のため仕様及びその他の変更を行う場合がありますので、あらかじめご了承ください。<br>本装置は可燃性、爆発性のある物質に使用できる防爆構造にはなっていませんのでご注意ください。 |                                                                               |                                                     |

1), 2): エアークンプレッサ及び送液ポンプは、ユーザーのご調達品になります。

推 奨 品

コンプレッサ：東芝トスコンSLP5D または SLP7D相当品 など

液送用ポンプ：日本フィーダー工業 定量パルスポンプ ZA-61相当品 60lm/min など

Table. 3 流動乾燥造粒機ラボタイプの運転実施例

| 原料名        | 造粒目的            | 原料                        | バインダ  |             | 製品  |                           |               |
|------------|-----------------|---------------------------|-------|-------------|-----|---------------------------|---------------|
|            |                 | 平均粒径<br>[ $\mu\text{m}$ ] | 種類    | 濃度<br>[wt%] | 形状  | 平均粒径<br>[ $\mu\text{m}$ ] | 高密度<br>[g/cc] |
| 乳糖         | 圧密調整, 流動性向上     | 48                        | HPC   | 5           | 顆粒  | 720                       | 0.58          |
| 乳糖・コーンスターチ | 顆粒剤             | 70                        | HPC   | 4           | 成形  | 500                       | 0.72          |
| 粉乳         | 圧密調整, 流動性・溶解性向上 | 80                        | 水     |             | 不定形 | 450                       | 0.34          |
| 吸水ポリマ      | 移送性向上           | 50                        | PEG   | 20          | 顆粒  | 700                       | 0.46          |
| フェライト      | 成型機用顆粒          | 4                         | PVA   | 5           | 成形  | 350                       | 1.68          |
| カーボンブラック   | 機能付与            | 60                        | 原料スラリ |             | 成形  | 450                       |               |

### 3. 運転実施例と適用分野

運転実施例を Table. 3 に示す。適用分野は従来型の流動層造粒機に比べ広範囲であり、特に以下のような造粒に適する。

#### (1) 医薬品分野

調剤用細粒, 打錠顆粒など。

#### (2) 食品分野

アミノ酸, 調味料, 香辛料, 砂糖, コーヒー, ココア, 粉末ジュース, スープ, 混合澱粉, 小麦粉など。

#### (3) その他の分野

トナーの造粒, 粉末冶金・セラミックス材料の造粒, 農薬・飼料・肥料の造粒およびコーティング, 触媒の造粒およびコーティング, 顔料・色素・染料の造粒, 一般化学品の造粒。

### 4. 本様のオプション機能

本ラボ機は本文で紹介しているベーシックタイプ以外にも、多様なラボトリーユーズに答えるために以下の機能をオプションとして用意している。

#### (1) データ記録タイプ

運転状態をレコーダーへ記録出力するための端子台を装備したタイプで、運転中可変する流動化空気量, 空気温度, 円盤回転数などがレコーダーへ記録できるので、データ整理に便利である。

#### (2) セミオートタイプ

流動化空気量, 円盤回転数などをコントローラによりプログラム調節できるタイプで、再現性のある運転が可能となる。

(1), (2)いずれのタイプも、外形寸法はベーシックタイプと同一である。

#### (3) 噴霧造粒タイプ

本機に噴霧造粒アタッチメント（サイクロン, 配管ユニットなど）を取付けて、簡易的な噴霧造粒機として使用できる。

### 5. 終わりに

以上、流動乾燥造粒機ラボタイプについて簡単に紹介した。本機はフルイドベッドプロセッサやフルイドベッドドライヤのラボ機として、また昨今の複合化造粒ニーズを考慮して開発された試験研究用の低コストのラボ機である。本機は弊社枚方の技術開発センターに設置され客先テストに対応しているので、御利用いただければ幸いです。

最後に、本機を多くの分野で広く採用していただき、複合型造粒機の一つとして広く認めていただけるように努めていきたいと考えている。また今後、生産システムについても、弊社のフルイドベッドプロセッサやフルイドベッドドライヤで蓄積した流動乾燥造粒技術を活用して、ユーザーニーズに適した複合型造粒装置システムをユーザーの皆様へ提案していきたいと考えている。

# 粒子帯電量分布測定装置の改良について

粉体工学研究所\*

## 1. はじめに

粉体の静電気特性を利用した技術としては複写機が代表的なものである。特に現在、事務機のみならず、小型化・低価格化により家庭向けにも対応し市場を広げている。更に最近では画質の向上が要求され、個々の材質とそれらの関係について、盛んに研究がなされているようである。

こういった背景の中で、開発された E-SPART ANALYZER は、トナー業界を主に多数の納入実績があり、トナー特性の把握に使用されているようである。しかし、測定後のデータをパソコンへ転送する時間（8～10分程度）、操作性、解析ソフトの充実、リアルタイム測定等の問題が指摘されていた。そこで当研究所では、米国アーカンソー大学と共同研究を進め、最近上記の問題点に対応した改良型 E-SPART ANALYZER を開発し、更に現在注目されている 1 成分トナーに対応した新フィーダーも併わせて開発したのでここに紹介する。

## 2. 測定原理

本測定装置の原理は、電界中の空気振動場における粒子の運動をレーザードップラー法で検知し、そのデータより個々の粒子の粒度と帯電量を同時に求めるものである。すなわち Fig. 1 に示す測定セルの中に  $u_0 \sin \omega t$  で振動する直流電極があり、その間を気流と共に直径  $d_p$ 、質量  $M_p$  の粒子が通過する際、粒子の運動方程式は、水平方向の速度  $v_p$  について次式で与えられる。

$$\tau_p \frac{dv_p}{dt} + v_p = u_0 \sin \omega t \quad (1)$$

ここで  $\tau_p$  は緩和時間と呼ばれ、次式で表される。

$$\tau_p = \frac{M_p C_c}{3\pi\eta d_p} \quad (2)$$

但し  $C_c$  はカニングガムのスリップ補正係数、 $\eta$  は気体の粘性係数である。

式(1)の定常解は、次式で与えられる。

$$v_p(t) = \frac{u_0 \sin(\omega t - \theta)}{(1 + \omega^2 \tau_p^2)^{1/2}} \quad (3)$$

ここで

$$\theta = \tan^{-1}(\omega \tau_p) \quad (4)$$

従って振動電極の基準波  $u_0 \sin \omega t$  からの粒子振動  $v_p(t)$  の位相遅れ  $\theta$  を測定することにより、式(4)から個々の粒子の緩和時間  $\tau_p$  が求まり、これらの粒子の空気力学的径が得られる。この  $\theta$  と  $d_p$  の関係を示したものが Fig. 2 である。

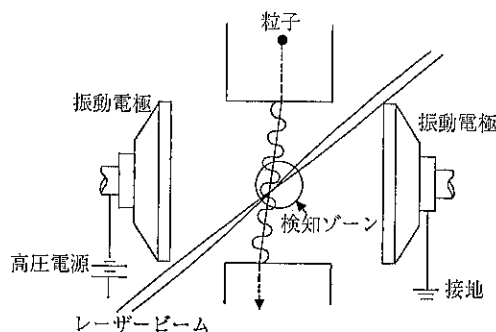


Fig. 1 測定セル

一方直径  $d_p$  の粒子が、電気量  $Ne$  ( $e$ : 素電荷  $= 1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ ) を持つ場合、その粒子は電界からの力を受けて振動しながら鉛直方向よりのずれを生じる。この粒子の一定直流電界  $E$  による移動速度成分を  $v_p$  とすると力のバランスにより、

$$Ne \cdot E = \frac{3\pi\eta d_p v_p}{C_c} \quad (5)$$

となる。従ってレーザードップラー法により  $v_p$  と同時

\* ホソカワミクロン株式会社  
(〒573 枚方市招提田近1の9)  
Tel. (0720) 55-2220

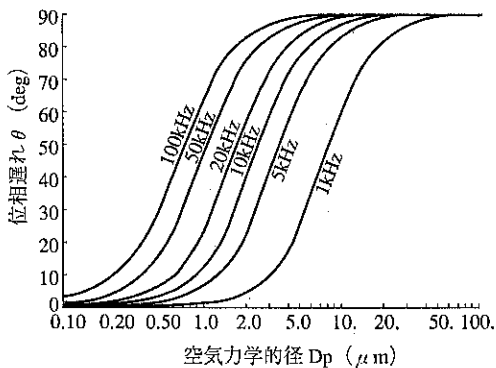


Fig. 2 空気力学的径  $d_p$  と位相遅れ  $\theta$  との関係

に  $v_0$  を測定すれば、先に求めた  $d_p$  と合わせて上式から粒子の帯電量  $N \cdot e$  が求められる。

### 3. 測定装置の構成と特長

装置全体のブロック図は Fig. 3 に示す通りである。装置は大きく分けて粉体供給部、測定部、信号処理部からなる。

微量供給機によって供給されたサンプルは、気流中で分散され、測定部に等速吸引される。測定部の中心となる測定セル内の振動電極内部には、音波発振機と高電圧発生機が備えられ、2本のレーザービームが交差する検知ゾーン中の粒子から散乱された光の信号は光電増倍管で電気信号に変換される。

本装置の特徴は、一定周波数で振動する電極を用いて、容易に且つ比較的短時間（当社の標準サンプルで5～10分程度）で粉体の粒度と帯電量の分布が同時にリアルタイムで測定できるということである。

### 4. 1成分系トナー対応フィーダー仕様

近年、複写機の小型化・低価格化等が進みこれらを可能にする最適な現象剤として、1成分系トナーの研究・開発が盛んに行われている。

従来は E-SPART アナライザー本体に付属されている2成分専用フィーダーに1成分トナーとキャリアを混合して帯電量測定を行っていた。しかし、この方法では1成分トナーが持つ特性の把握は困難であり、ユーザーより1成分系トナー用フィーダーの開発要望が強く寄せられていた。

今回開発を行った1成分用フィーダーは、実際の複写機の現像器中のトナーの動きを再現させたもので現像ローラー上のトナーの帯電量をパソコンを用いて精度良く測定できる機能を持ち合わせている。Table 1 にこの1成分フィーダーの仕様を、Fig. 4 にその外観を示す。

Table 1 1成分フィーダー仕様

- ①本フィーダーは、現行の E-SPART アナライザー本体の供給部にセット出来るフィーダーで、現像ローラーを容易に取り替えられる構造で、現像ローラーの回転角度、現像ローラーの位置の変更についてもパソコンの設定によって行える。
- ②A 3, A 4 (長さ 215～305mm, 外径  $\phi 20 \sim 35$ ) に対応。
- ③ローラー移動範囲: 0～145mm。
- ④ローラー移動速度: 1mm～10mm/sec。
- ⑤ローラー回転角: 360度。
- ⑥上記については、パソコンでプログラム可能。
- ⑦ノズル角度: 0～45度。
- ⑧ノズル制御は E-SPART 本体で行う。
- ⑨ローラー固定方法: デルリン製チャック。

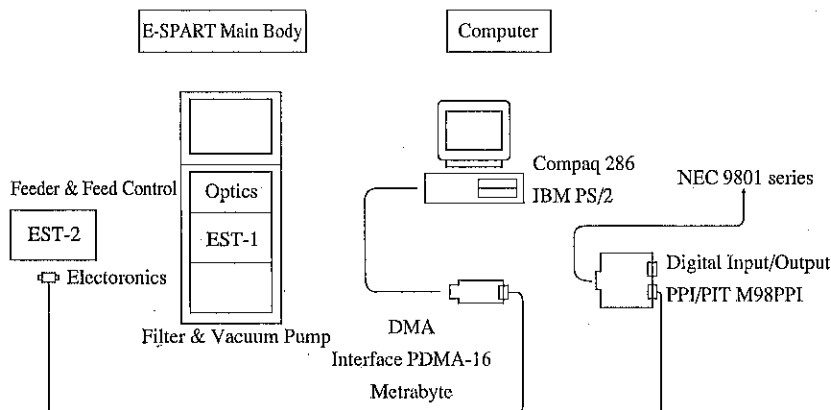


Fig. 3 新型 E-SPART アナライザーの構成

## 5. 測定例

### 5.1 粒度測定

本装置は通常  $3.06\mu\text{m}$  のポリスチレンラテックス (PSL) 標準粒子を用いて補正を行った後、サンプルの測定を行う。Fig. 5 には、リアルタイムで測定した CRT 画面を示す。測定中の停止・再開も可能である為、トナー帯電量の経時変化の確認も行える。また、粒度チャンネルの範囲は任意に変更可能であり、より小範囲での帯電量・粒度分布の把握が可能となっている。

Fig. 6 にそれぞれ、本装置によって得られた市販 1 成分系トナーの個数基準粒度分布の測定例を示す。この粒度分布は、Fig. 6 に示す以外に 2 種類の出力が可能である。(体積基準を含むと全部で 6 種類)

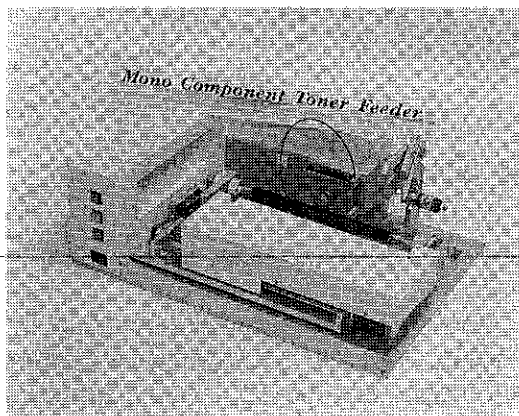


Fig. 4 E-SPART 用 1 成分系トナーフィーダー

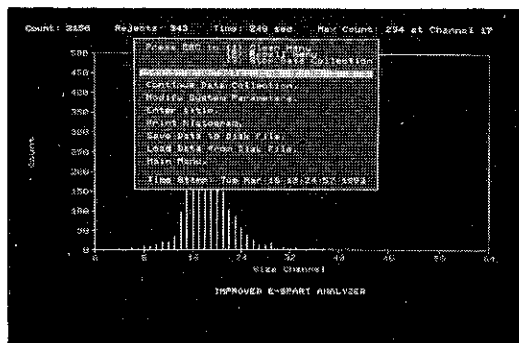


Fig. 5 リアルタイム測定画面

### 5.2 帯電量分布測定

Fig. 7 に 1 成分系トナーの  $q/d$  分布を示す。この測定に用いたサンプルは、市販の磁性・非磁性 1 成分トナーである。従来法では、全て零付近に帯電量のピーク

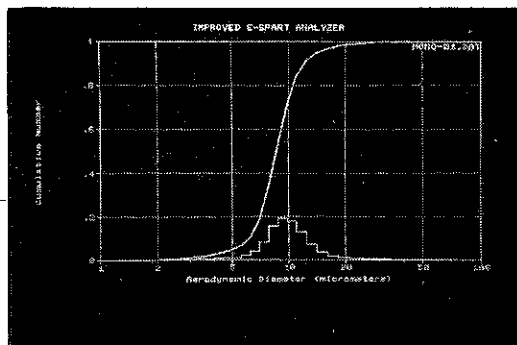


Fig. 6 粒度分布測定例 (個数基準)

があり、極性の判断さえも困難であったが、1 成分用フィーダーの改良を施した E-SPART アナライザーによって、トナーの持つ帯電特性が把握出来るようになった。更に、Fig. 7 に示す様に  $q/d$ 、粒度チャンネルによる帯電量分布、粒度分布には、画面上のデータに以前のデータを 10 コまで、重ね書き処理を行えるためサンプルの比較が容易に行える機能も持ち合わせている。

Fig. 8 に、1 成分系トナーの 3 次元による帯電量分布を示す。この 3 次元の帯電量分布は、角度を 90 度変更する事も可能であり、トナーの持つ帯電特性の把握に有効であると思われる。

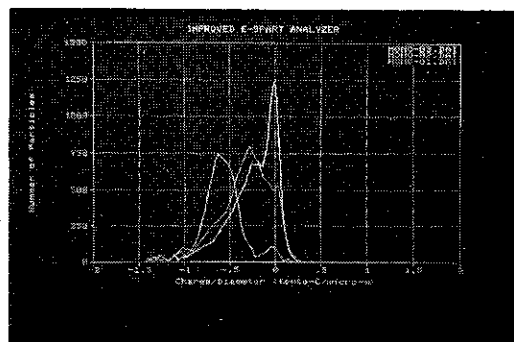


Fig. 7  $q/d$  帯電量分布 (重ね書き処理)

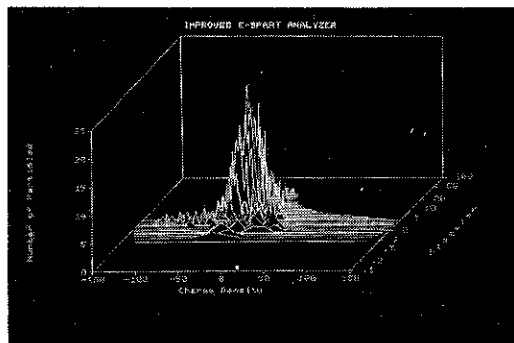


Fig. 8 3 次元帯電量分布

## 6. おわりに

E-SPART アナライザーは、発売以来主にトナーの帯電量測定機として多数の販売実績を持っている。トナー関連の学会でもこの E-SPART アナライザーを用いた研究成果が多く見受けられ、トナーの持つ帯電特性評価機の 1 種に挙げられている。

今後、乾式の帯電量・粒度測定機として、トナーばかりでなく粉体塗料などの分野でも測定が可能な様に改良を進め、適用分野の拡大を図っていきたい。

上記に述べた様に、粉体の帯電特性の測定に一番影響を及ぼすのは、サンプルの供給方法である。1 成分トナ

ーの帯電量測定にも、サンプルの持つ帯電特性をいかに変化させずに、更にその静電特性の利用についても考慮した供給方法の検討には、試行錯誤の繰り返しで、凡そ一年の歳月を投じた。今後も、サンプルの帯電特性を損なわず、測定に対する要求に沿った供給方法の検討は、必要不可欠な研究開発テーマである。

今回の一連の開発によって、トナーの帯電量（1・2 成分系）測定は、可能となった。更に、粒度の制約があるものの、粉体塗料の測定も可能である事を、確認している。しかし、静電気が保わる現象は、雰囲気条件によって影響を受けやすいため、その程度や対策については、今後も継続して検討していく必要がある。

### 特許一言メモ No. 140

## —— 知 的 所 有 権 保 険 ——

数年来、国の内外で知的所有権をめぐる紛争に巻き込まれるケースが増加していることから、住友海上火災保険はこの種の保険の取り扱いで実績のある英国ストローバ社からノウハウの提供を受け、特許など知的所有権に関する訴訟費用保険の国内販売の準備を開始した。

住友海上火災保険が独自商品を販売するか、ストローバ社の代理店となるか、あるいはストローバ社と合併の新会社で取り扱うかの、いずれかで早ければ93年度中に実現しそうだ。

なお、ストローバ社は英国、EC諸国、北米、南米、

香港、シンガポールなどで同保険の取り扱いを開始している。

訴訟費用保険は他人の知的所有権を侵害した場合や、自己の知的所有権が侵害された場合に要する訴訟費用を担保する保険。保険の引き受けに当たっては侵害の可能性の有無の判断や査定処理における訴訟提起の妥当性などをめぐって法的、および技術的に高度の専門知識を必要とする。

（日刊工業 平4.12.3より）

（特許室）

## 新製品紹介

### 高洗浄脱臭装置

### ホソカワハイクリーンユニット

大阪事業本部 空調システム部\*

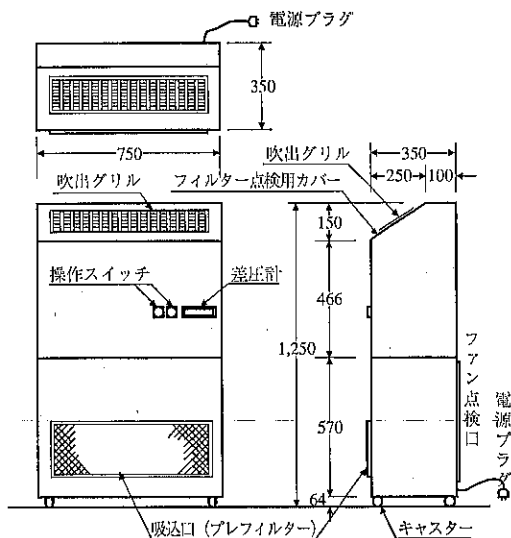
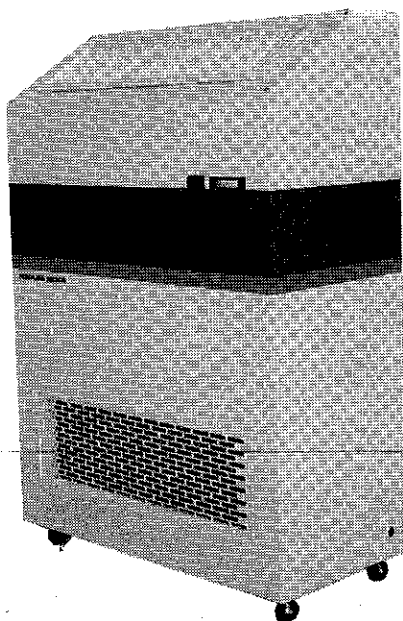


Fig. 1 HCU-10型・HCU-10N型

#### 1. はじめに

作業空間、居住空間の環境浄化の要望に応じて、クリーン化と脱臭機能を有した床置型小型ユニットを開発し販売を開始した。快適環境の確保には、清浄化に加えて悪臭の除去、脱臭が望まれている。小型軽量化、工事不要、安全性、保守管理の容易性、低価格、そして特に運転時の低騒音化を重視して、病院、研究所、一般事務所の個室、喫煙室を対象に開発した。以下本ユニットの詳細を紹介する。

#### 2. 特長と概要

##### (1) 清浄機能

クラス 10,000~50,000 のクリーンルームとして使用が可能となっている。一般事務所ビルの応接室での HC

U-10型運転による測定結果を Fig. 2, Fig. 3 に記す。測定室は、床面積 14.8m<sup>2</sup>、室容積 35.52m<sup>3</sup>、温湿度 D.B 26°C、RH 60%、在室者 2 名（服装は普段着を着用）、空調（天井吹出し）運転中で測定している。測定計器はパーティクルカウンター（Met One 製200-L）を使用した。Fig. 2 はクリーンアップの所要時間で、起動前 0.5μm 以上の微粒子数 270,000個/CF が起動15分後には 20,000個/CF 以下となっている。測定位置は部屋の中心で、高さは床上 1.2m の位置でサンプリングした。Fig. 3 は室内の微粒子の分布状況の測定結果で、図中の番号は各測定点を示す。室内平均微粒子数は 0.5μm 以上が 30,095個/CF、5.0μm 以上で 468個/CF となっている。5.0μm 以上の粒子が多いのは、床面に絨毯が敷かれその上を測定者が歩行したためと思われる。

##### (2) 運転騒音

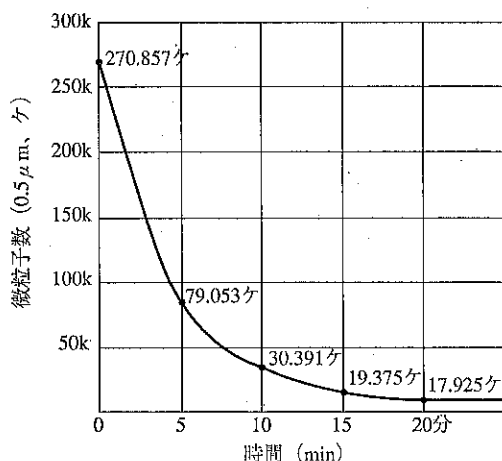
上記室内で同一供試機による風量と運転騒音を Table 2 に示す。測定計器は、風速計（カノマックス製 No.

\* ホソカワミクロン株式会社  
(〒541 大阪市中央区瓦町2丁目5番14号)  
Tel. (06) 233-3963

**Table 1** 標準仕様電源：1 $\phi$  100V 50/60Hz

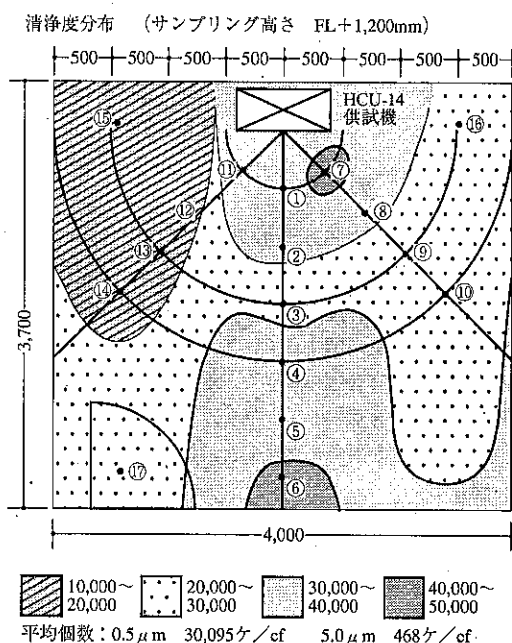
| 項 目         | HCU-10型（清浄機能のみ）                                            | HCU-10N型（脱臭機能付） |
|-------------|------------------------------------------------------------|-----------------|
| 清 浄 度       | クラス 10,000~50,000 ( $0.5\mu\text{m}$ <)                    |                 |
| 風 量         | H : $10\text{m}^3/\text{min}$ L : $5\text{m}^3/\text{min}$ |                 |
| フ ァ ン       | 0.2kw 1 $\phi$ 100V                                        |                 |
| 高性能フィルター    | DOP テスト( $0.3\mu\text{m}$ ) 90%以上 680×275×65 t             |                 |
| 脱臭フィルター     | —                                                          | 680×275×150 t   |
| プレフィルター     | AFI 80%以上 680×200×15 t                                     |                 |
| 吹 出 グ リ ル   | VH型 600×150                                                |                 |
| 消 音 装 置     | 内 蔵                                                        |                 |
| ケ ー シ ン グ   | 鋼板製 メラミン樹脂焼付塗装仕上                                           |                 |
| 外 形 寸 法     | 750W×1,250H×350D                                           |                 |
| 操 作 ス イ ッ チ | ファン発停スイッチ, 風量切替スイッチ                                        |                 |
| 付 属 品       | 差圧計, キャスター, 電源コード 1.5m(プラグ付)                               |                 |
| 運 転 時 騒 音   | Aスケール H : 45dB 以下 L : 38dB 以下                              |                 |
| 重 量         | 70kg                                                       | 75kg            |

注) 温湿度範囲：D, B- $20^{\circ}\text{C}$ ~ $60^{\circ}\text{C}$ , R, H95%以下



**Fig. 2** クリーンアップ所要時間  
風量  $10\text{m}^3/\text{min}$  (単位：個/CF)

5511), 騒音計 (リオン製 NA-29) を使用した。Fig. 4 は Hi 運転 (風量  $10\text{m}^3/\text{min}$ ), Lo 運転 (風量  $5\text{m}^3/\text{min}$ ), 及び暗騒音の周波数別の分析結果である。Lo 運転時の 36.8dB (A) は病院の病室の許容値を充分満足した数値といえる。尚, HCU-10N 型の場合は, 脱臭フィルターの消音効果が付加されるので HCU-10 型よりも低騒音となる。



**Fig. 3** 清浄度分布 (サンプリング高さ FL+1,200mm)

Table 2 風量と運転騒音

|   | 風量<br>m³/min | 吹出風速<br>m/s | 騒音(A)<br>dB | 電圧<br>V | フィルタ差圧<br>mmAq |
|---|--------------|-------------|-------------|---------|----------------|
| H | 10           | 2.0         | 45.1        | 57      | 4              |
| L | 5            | 1.1         | 36.8        | 40      | 2.5            |

注) 騒音測定位置: ユニット前面中心点から1 m, 高さFL+1mH  
暗騒音: 29.5dB

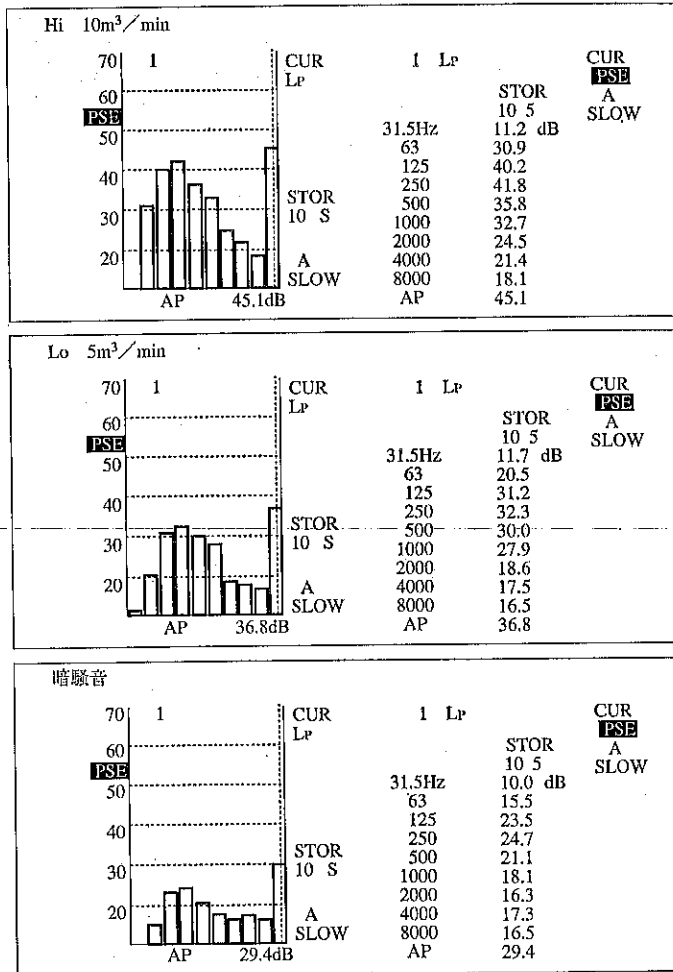


Fig. 4 Hi 運転, Lo 運転および暗騒音における周波数分析結果

### (3) 機種と対象規模

用途に応じた選定が可能である。清浄機能のみの HCU-10型と、清浄機能と脱臭機能を合せた HCU-10N 型の 2 機種となっているが、脱臭機能のみの製品も提供可能である。用途の一例を下記に示す。

病院 新生児室, アレルギー性呼吸器疾患病室, 熱傷病室, 集中治療室, 老人病室, 特別病室, 術後回復室, ガン治療室, 解剖室, 汚物処理室, 医院・診療所の察診室。また手術室での

電気メス使用時の異臭の除去にも効果が期待できる。

研究所, 実験室, 研究室など。

動物実験施設 解剖室, 実験室, 汚物処理室など。

一般事務所 役員室等の個室, 応接室, 喫煙室, 更衣室など。

1 台当りの対象規模は、清浄化, 脱臭効果とも、病院の病室等では 24m² まで、研究所, 実験室, 一般事務所の個室等では 18m² まで、従来のこの種のユニットと

しては性能が優れている。上記の床面積を超える場合は空気分布の面からも複数の設置が望ましい。

#### (4) 設置工事

移動が簡単で設置工事は一切不要である。小型軽量でキャスター付のため簡単に移動が可能で、AC 100V のコンセントに接続するだけで工事は不要のユニットとなっている。従って既設建物にも最適といえる。電気容量も内蔵ファンの 200W のみである。

#### (5) 保守管理

ラフフィルターの定期的な清掃と、高性能フィルター、脱臭フィルターの交換だけで、それ以外は一切不要となっている。キャスター付床置型のため、高所での点検作業も生じない。高性能フィルターの交換時期については、ユニットの前面パネルに取付けの差圧計で目詰りを確認後取替えとなるが、大体6カ月～12カ月の寿命といえよう。運転時間と、設置場所の塵埃濃度で寿命は異ってくる。脱臭フィルターは脱臭効果が低下した時点での取替えとなり、寿命は吸込み空気の臭気濃度と運転時間により異なるが、病院の悪臭がひどい病室等で6カ月～12カ月程度と思われる。(脱臭性能の項参照)

#### (6) 経済性

厳選された機能部品による合理的な構造と、標準化量産化によるコストダウンの追求で、低価格での販売を実現した。運転時の電気料金も、単相100V、200Wのファンモーターのみで安価となっている。

### 3. 脱臭性能

本ユニットに内蔵している脱臭フィルターは、東洋紡績㈱AC事業部との共同開発製品で、老人病室の悪臭ガスの主成分であるアンモニア ( $\text{NH}_3$ )、メチルメルカプタ

ン ( $\text{CH}_3\text{SH}$ )、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 等の除去を対象に開発した製品である。特殊活性炭60%、バインダーセルローズ繊維40%をハニカム状にした脱臭フィルターである。(Photo.2)

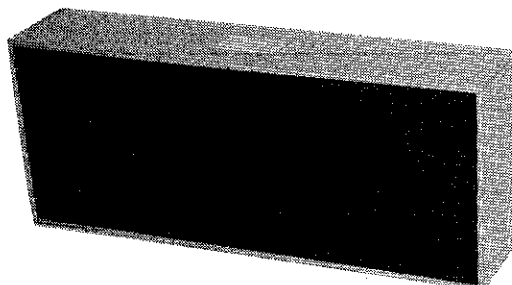


Photo. 2 脱臭フィルター

風量と圧力損失の関係を Fig.5 に、アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素の各脱臭性能を Fig.6 に示す。脱臭フィルターの寿命は、吸込みの臭気濃度により左右されるが、一例として室容積  $36\text{m}^3$  の部屋で、アンモニア初期濃度 2pp.m. の臭いが1日当り3回室内に充満すると仮定した場合、連続運転で 0.4pp.m. 以下に保持する条件で6カ月程度となる。参考資料として、

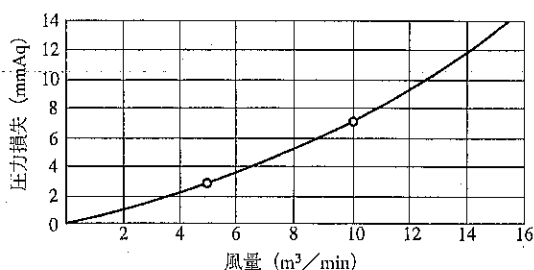


Fig. 5 風量と圧力損失の関係 (層長150mm)  
フィルター寸法: 680mm×275mm×m150m

Table 3 官能試験基準  
＜6段階臭気強度法＞

| 臭気強度 | 内 容                            |
|------|--------------------------------|
| 0    | 無臭                             |
| 1    | やっと感知できるにおい<br>(検知閾値濃度)        |
| 2    | 何のにおいであるかがわかる弱いにおい<br>(認知閾値濃度) |
| 3    | らくに感知できるにおい                    |
| 4    | 強いにおい                          |
| 5    | 強烈なにおい                         |

#### ＜9段階快不快度表示＞

| 快不快度 | 内 容       |
|------|-----------|
| +4   | 極端に快      |
| +3   | 非常に快      |
| +2   | 快         |
| +1   | やや快       |
| 0    | 快でも不快でもない |
| -1   | やや不快      |
| -2   | 不快        |
| -3   | 非常に不快     |
| -4   | 極端に不快     |

Table 4 臭気強度と快不快度及び濃度の関係

| 臭 気 濃 度       |        | 1      | 2      | 2.5   | 3     | 3.5  | 4    | 5    |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-------|------|------|------|
| アンモニア         | p.p.m. | 0.1    | 0.6    | 1     | 2     | 5    | 1×10 | 4×10 |
|               | 快不快度   | 0.7    | -0.4   | -0.9  | -1.5  | -2.0 | -2.6 | -3.7 |
| メチルメル<br>カプタン | p.p.m. | 0.0001 | 0.0007 | 0.002 | 0.004 | 0.01 | 0.03 | 0.2  |
|               | 快不快度   | 0.0    | -0.9   | -1.4  | -1.9  | -2.4 | -2.9 | -3.8 |
| 硫化水素          | p.p.m. | 0.005  | 0.006  | 0.02  | 0.06  | 0.2  | 0.7  | 8    |
|               | 快不快度   | 0.7    | -0.5   | -1.0  | -1.6  | -2.1 | -2.7 | -3.3 |
| 硫化メチル         | p.p.m. | 0.0001 | 0.002  | 0.01  | 0.04  | 0.2  | 0.8  | 2    |
|               | 快不快度   | 0.3    | -0.6   | -1.0  | -1.5  | -1.9 | -2.4 | -3.2 |
| アセトアルデヒド      | p.p.m. | 0.002  | 0.01   | 0.05  | 0.1   | 0.5  | 1    | 1×10 |
|               | 快不快度   | 0.1    | -0.5   | -0.8  | -1.1  | -1.3 | -1.6 | -2.0 |
| スチレン          | p.p.m. | 0.03   | 0.2    | 0.4   | 0.8   | 2    | 4    | 2×10 |
|               | 快不快度   | 0.2    | -0.7   | -1.1  | -1.5  | -1.9 | -2.3 | -3.2 |
| 二硫化メチル        | p.p.m. | 0.0003 | 0.003  | 0.009 | 0.03  | 0.1  | 0.3  | 3    |
|               | 快不快度   | 0.4    | -0.5   | -0.9  | -1.4  | -1.8 | -2.2 | -3.1 |
| トリメチルアミン      | p.p.m. | 0.0001 | 0.001  | 0.005 | 0.02  | 0.07 | 0.2  | 3    |
|               | 快不快度   | -0.5   | -0.5   | -0.9  | -1.4  | -1.9 | -2.4 | -3.4 |

Table 5 悪臭ガス検知管による悪臭測定結果

| 悪臭ガスの種類   | ユニット起動前 (ppm) | 運 転 30 分 後 (ppm) |
|-----------|---------------|------------------|
| アンモニア     | 0.0.25        | 0                |
| メチルメルカプタン | 0             | 0                |
| 硫化水素      | 0             | 0                |
| アミン類      | 0.25          | 0                |
| ベンゼン      | 0             | 0                |
| ビリジン      | 0             | 0                |
| トルエン      | 0             | 0                |
| 酢 酸       | 0             | 0                |
| アルデヒド類    | 0             | 0                |

Table 6 臭いセンサー（カルモア）による悪臭測定結果

| 測 定 場 所 | 起動前の指示値 | 運転30分後の指示値 | 備 考     |
|---------|---------|------------|---------|
| 集中治療室   | 554     | 436        |         |
| 病室前廊下   | 430     | 430        | ユニット なし |
| 屋外（無臭）  | 210     | 210        |         |

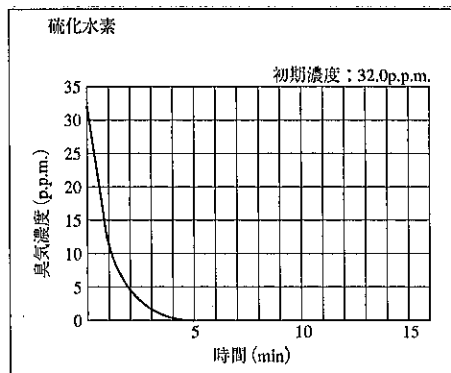
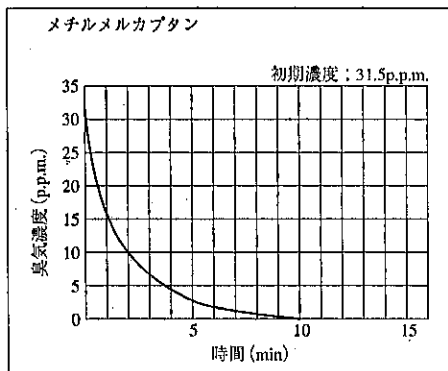
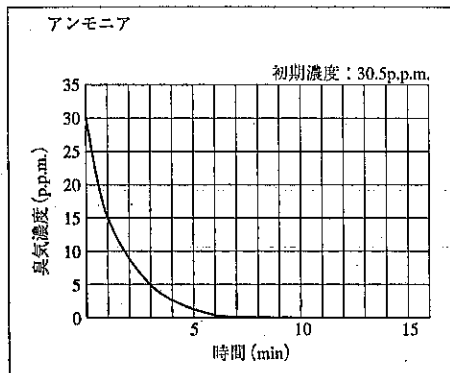


Fig. 6 脱臭性能

＜測定条件＞

測定方法：1 m<sup>3</sup> BOX法 (TC 法)

フィルター寸法：200mm×100mm×50mm

処理風量：1.2m<sup>3</sup>/min (1m/s)

Table 3 に官能試験基準の「6段階臭気強度法」と、「9段階快不快度表」を、Table 4 に一般に使用されている「臭気強度と快不快度及び濃度の関係」を記載している。

#### 4. おわりに

おわりに参考として、兵庫県下の某老人病院の集中治

療室（老衰による寝たきり老人の治療室）での HCU-10N 型の脱臭効果の測定結果を以下に記す。

測定日 平成5年1月18日

測定場所 兵庫県 某老人病院 集中治療室

測定室規模 5.45m×4.35m×2.5mH

床面積 23.7m<sup>2</sup>，室容積 59.25m<sup>3</sup>

設置機種 HCU-10N型 1台

ベット数 4床

在室患者数 3名（女性）

室内温湿度 D.B 26℃，R.H 50%（暖房運転中，空調方式はセントラルダクト方式，アネモスタットによる天井吹き出し）

測定器 市販品の各種悪臭ガス検知管，臭いセンサー（カルモア）。

測定 病室内設置の HCU-10N 型の運転停止30分後の臭気濃度と，起動30分後の室内臭気濃度を測定。（暖房運転は継続）

（Table 6 参照）

#### 測定結果

1. 悪臭ガス検知管による悪臭測定結果（Table 5 参照）

2. 臭いセンサー（カルモア）による悪臭測定結果（Table 6 参照）

#### 考 察

(1) 本病院は管理が比較的行き届いていて，悪臭も少ないが，主成分はアンモニアであり，発生箇所は今回測定の集中治療室となっている。濃度は，0.25p.p.m. 程度と判明した。（便所，尿置場は十分に管理されていて発生場所ではない。）

(2) 本ハイクリーンユニット運転による効果は，運転停止時と運転時の比較試験により実証することができた。

(3) 臭いセンサー（カルモア）による悪臭指示値からみて，本機の運転によって廊下と殆んど同じレベルまで低下している。これは，アンモニア，アミン類が除去されていると判断される。

(4) 本室内の脱臭効果を，さらに廊下の臭気濃度以下にするには，空調送風空気の脱臭，部屋の気密度等の改善が必要となる。しかし，本ユニットの設置で室内での発生する悪臭は除却されているので，本ユニット設置による効果は充分発揮されているものと判断される。

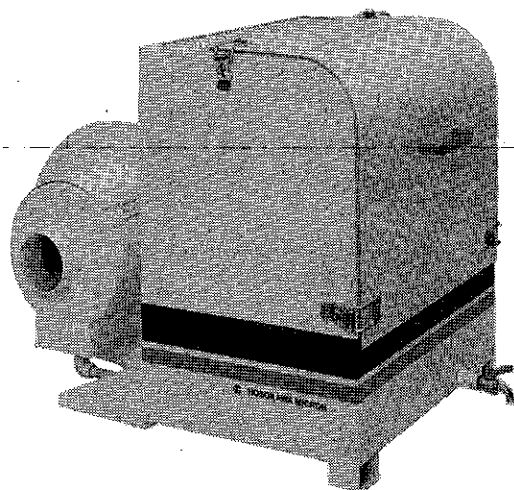
# 高性能ミスト捕集機

ミストロンコレクター (MRC-05, 10)

技術開発部\*

## 1. 概要

近年工場の生産現場では、工作機械等より発生するオイルミストによる汚染で、働く人々の健康が問題視されている。



騒音は、その場で不快感を与えるが、汚染空気は、じわじわと身体を蝕んでゆくものであるから、より一層の注意が必要である。

油を使用する作業工程で発生する油煙、油霧、油滴などは、機械、天井、床などに附着して、作業環境を悪くし、その上微細なオイルミストは空气中を浮遊し作業者の健康を害す。

新しく開発したミストロンコレクターは、三段階ミスト捕集方式を採用し、第一、第二次フィルターは、新開

発の特殊衝突凝集フィルターを採用し、高捕集性と自浄化性を備え、第一、第二次フィルターを通過した超微粒子は、第三次フィルターのグラスウールフィルターで、完全に濾過されクリーンな空気が外部に排出される。

また新設計のコンパクトな構造は、空間を無駄なく利用できる。

## 2. 特長

### ●新開発の衝突凝集フィルター

第一、第二次フィルターには、新開発の衝突凝集フィルターを、ファンの前後に効果的に配置することにより、比較的大きい粒子を、ほとんど 100% 捕集すると共に高い自浄化性を有している。

### ●高性能な三段階ミスト捕集方式

第三次フィルターには、余裕のある濾過面積を持ったグラスウールフィルターを使用し、超微粒子を確実に捕集し、高い捕集効率を発揮する。

Fig. 1 に捕集性能の 1 例を示す。

### ●構造がシンプルでメンテナンスが容易

フィルター部に可動部分が全くないため、フィルター破損や、機械的故障の心配がほとんどなく、また

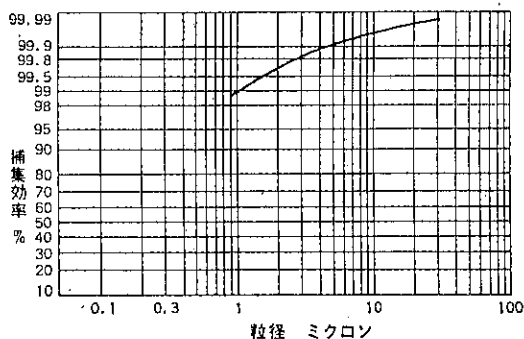


Fig. 1 ミストロンコレクターの捕集効率

\* ホソカワミクロン株式会社  
(〒573 大阪府枚方市招提田近 1-9)  
Tel. (0720) 55-2231

フィルターの交換は簡単で、ボックス内のゴミの掃除も容易に行なえる。

### 3. 仕様寸法

装置の仕様を Table 1 にミストロンコレクター MRC-05および MRC-10 の2型式の仕様を示す。

### 4. 適用例

あらゆるオイルミストの捕集にミストロンコレクターは使用できるが、具体的適用例を次に示す。

- 旋盤、研削盤、プレス、ボール盤、フライス盤、歯切盤、防電加工機、マシニングセンター等各種工作機械より発生するオイルミストの捕集
- 工場内で発生する各種のオイルミスト、油煙、水溶性オイルミスト等の捕集

Table 1 ミストロンコレクターの仕様

| 型 式   | MRC-05                | MRC-10                |
|-------|-----------------------|-----------------------|
| モ ー タ | 0.75KW 2P             | 1.5KW 2P              |
| 電 源   | AC200/220V 50/60Hz 三相 |                       |
| 吸引口径  | φ100                  | φ150                  |
| 風 量   | 5m <sup>3</sup> /min  | 10m <sup>3</sup> /min |
| 重 量   | 約58kg                 | 約90kg                 |
| H     | 610                   | 670                   |
| A     | 550                   | 700                   |
| B     | 860                   | 950                   |
| C     | 450                   | 650                   |
| D     | 575                   | 625                   |

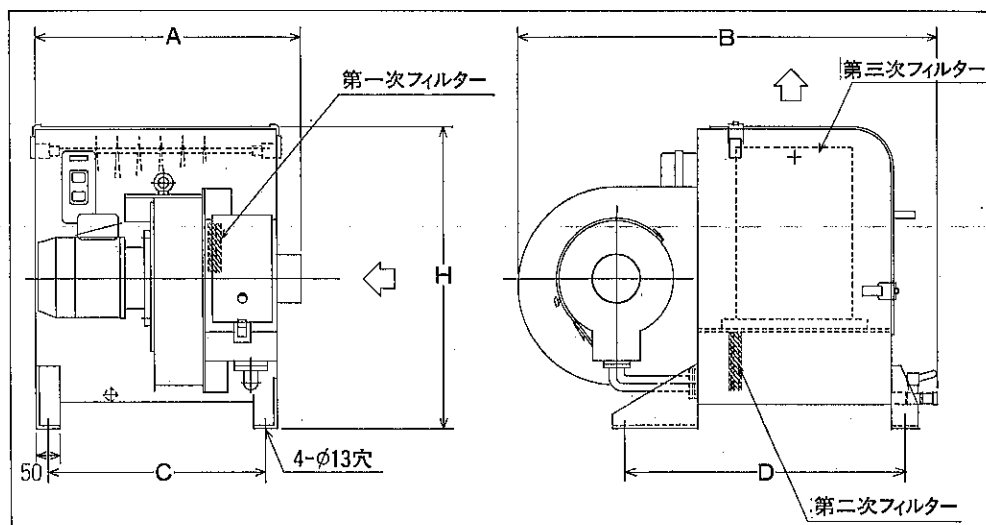


Fig. 2 ミストロンコレクターの外形図

## 新製品紹介

ホソカワミクロン

### 低騒音型実験室用バンタムミル (AP-BL)

技術開発部\*

#### 1. 概要

近年職場において、環境問題が注目され、3Kの追放が叫ばれており、特に試験、研究室内で使用される場合は、重要な問題で、事務機、測定器などでは、機器の改良がかなり進んでいる。

高速衝撃式粉碎機（パルペライザーやアトマイザー）は、その性格上高速回転により高周波騒音を発生する。

従来は、実験室の片隅に防音室を設置したり、作業者の忍耐力に頼っていたのが実状である。

特に研究開発用では、防音室では場所も離れており、またメンテナンスが不便で、研究開発の効率を大きく妨

げている。

本装置は、新開発の吸音遮音技術を生かした小型防音ボックスに、定評のあるバンタムミル AP-B の粉碎部を収納し、機側1.5mの騒音値が52dB (A) という驚異的な低騒音化を実現し、独特のスライド機構により、メンテナンス性は全く損なわれず、しかも形状記憶合金利用のダンパーによるエアー制御により、装置の小型化を可能にし、実験室内で打ち合せや電話応答をしながら使うことが可能である。

#### 2. 特長

- 騒音値は機側1.5mで52dB (A)、機側1.0mで57dB

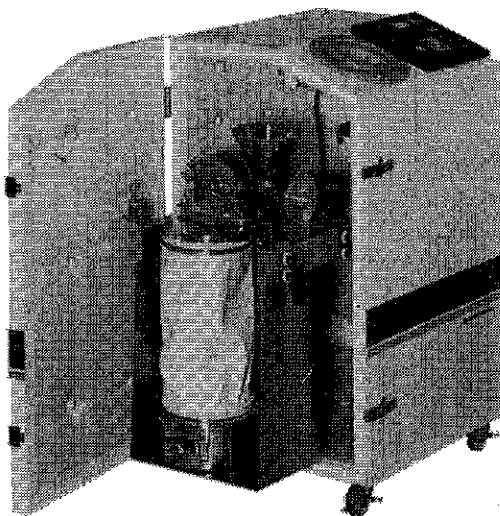


Fig. 1 防音ボックスを開いた状態

\* ホソカワミクロン株式会社  
(〒573 大阪府枚方市招提田近1-9)  
Tel. (0720) 55-2231

(A)未満である。

- 巧みな吸排気処理と、形状記憶合金利用のダンパーにより粉碎エアー制御により、熱のこもらない、コンパクトなラボ用パッチ式粉碎機で、移動も容易である。
- 定評のあるパンタムミル AP-B の粉碎機構に、独特のスライド機構を備え、メンテナンス性に優れ、女性でも簡単に扱える。

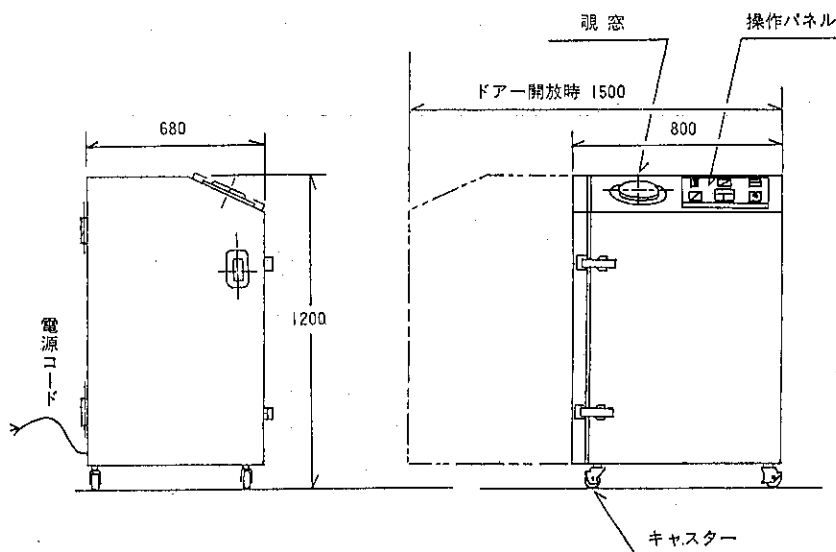
### 3. 仕 様

本機の粉碎部材質は SUS 304 となっており、主な仕様は **Tabel 1** に示す。また、本体の外径寸法も併せて示す。

粉碎物の取出しは、防音ボックスを開けて (**Fig. 2**) 行う。

**Table. 1** ホソカワミクロン低騒音型パンタムミルの仕様

- 型 式: AP-BL
- 所 要 動 力: 本機 0.75KW 2P  
: フィーダー 60W スピードコントロールギヤードモータ
- ロータ回転数: 14000 r.p.m
- フィーダー: スクリューフィーダ
- ホッパー容量: 1.6ℓ
- 運転時騒音: 52 dB (A) (機側 1.5m, FL+1.0m)  
: 57 dB (A) (機側 1.0m, FL+1.0m)
- 概 略 重 量: 約 200kg



# ホソカワ ニュース

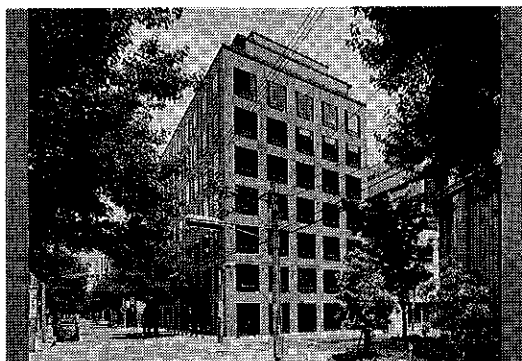
## ●東証・大証市場一部指定替え

平成4年2月20日東京証券取引所および大阪証券取引所において、当社株式の市場第二部から第一部への指定替えが発表され、3月2日より市場一部銘柄として取引が開始されました。

当社の株式上場は、平成元年6月の大証市場第二部への新規上場を皮切りに、平成3年8月東京市場第二部を経て、今回平成4年3月東証・大証両取引所の市場第一部に昇格したものです。

## ●本社機能統合と本社の移転

当社は、関西地区に分散していた本社機能を統合・強化するため、本町オーミビル（大阪市中央区瓦町2丁目5番14号）全フロアーを賃借し、東京地区を除く全本社組織および営業部門の大部分を平成4年6月および8月の2回に分け、新本社ビルへ移転いたしました。



新本社ビルは、鉄筋鉄骨コンクリート造りの地下1階地上8階建て、延床面積5,518m<sup>2</sup>で、平成4年5月末完成いたしました。

## ●奈良工場の完成

当社が、奈良県五条市住川町のテクノパーク・なら工業団地に建設していた奈良工場が完成し、平成4年10月22日完工披露式が行われました。

奈良工場は、敷地面積43,300m<sup>2</sup>、建屋は鉄骨造り一部5階建て、総床面積13,138m<sup>2</sup>、300mの生産ラインの他、中央にオートメーション化された倉庫や管理事務所を配置した近代的工場となっています。



同工場では、当面集じん機やクリーンルームなどの環境汚染防止関連機器を主力に生産し、従業員約70名、約70億円の生産規模でスタートいたしますが、数年内に100人体制とし、ホソカワシクロングroupのアジアブロックの中で枚方工場と並んで大きな生産拠点となります。

## ●'92粉体工業展に出展

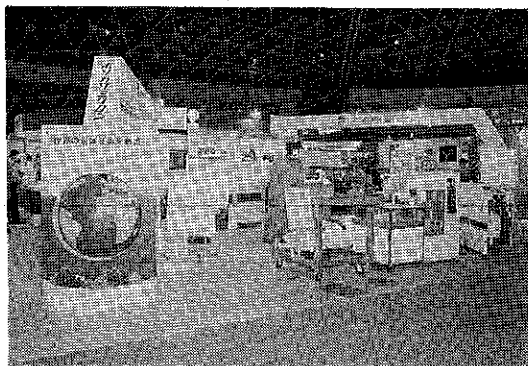
2年毎に東京で定例開催されてきた粉体工業展が、第9回目を迎え、平成4年10月13日～17日の5日間、東京晴海の国際見本市会場において開催されました。当社は、メイン会場の他、「FA・測定機器コーナー」および「粉体技術関連素材コーナー」へ別表の製品を出展し、来

### 「'92粉体工業展」出品機種

ギャベレタイザ GOS-200/60型  
 エクストルード・オー・ミックス Re-K-5 F424型  
 プリブレカ P-BR-12型  
 流動造粒乾燥機(ラボ機)  
 バンタムミル AP-B(防音型)  
 カウンタージェットミル 100AFQ/50ATP型  
 ACMバルブライザ ACM-5型  
 アクアマイザ AQ-5型  
 ニブラー NBS-300/450型  
 ナウタミキサ NXV-1型  
 サテライトミキサ D2SY-10R型  
 フィッツミル DKA-6型  
 ロートブレックス R-16/8型  
                   R-20/10型  
                   R-32/21型  
 メカノフュージョンシステム AM-15F型  
 ミストロンコレクタ MRC-05型  
 ハイクリーンユニット HCU-10N型  
 スーパークリーンルーム(模型)  
 エクタクスマイル ECTAX2420型  
 イースパートアナライザ EST-1(改良型)  
 パウダテスタ PT-N型  
 ペネトアナライザ PNT-1型  
 コヒテスタ CT-1(改良型)  
 マイクロフィーダ GMF-60型

メイン会場

FA・  
測定機器コーナー



場者の熱い視線が集まりました。期間中雨が多く天候に恵まれませんでした。数多くの当社コマへの来場者で、随所で活発な商談が進められ盛況でありました。

#### ●大阪工場の移転

当社は、昨年来より奈良工場の建設を始め、積極的に全社の生産体制の見直しとその再構築を図ってまいりました。その一環として、生産の効率化を図るため、枚方工場および奈良工場による二元生産体制をとると共に、大阪工場を閉鎖し、平成5年3月末日その設備と人員を枚方工場（枚方市）および奈良工場（奈良県五条市）に移転することを決め、完了いたしました。

#### ●ホソカワミクロンBV（オランダ）新本社工場に移転統合

ホソカワミクロンBVでは、旧ナウタ社・旧フリーコ社・旧イゼム社の合併後もオランダの東西4カ所に分散していました事業所（工場）をこの程、旧ドイツンケム工場の近隣地区に完成した新本社工場に統合し、平成5年1月25日より本格稼働を開始しました。

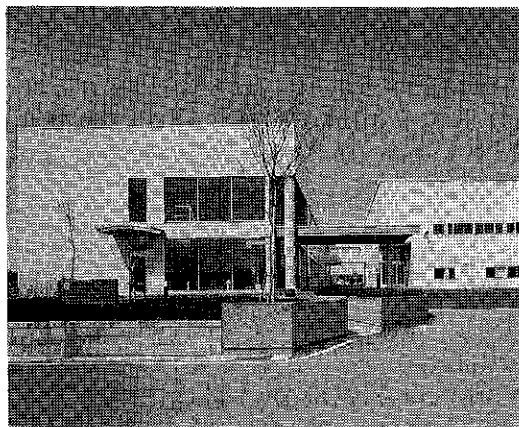
新本社工場はドイツ国境近くのオランダ東部にあり、敷地面積は約30,000m<sup>2</sup>で、建屋面積約3,200m<sup>2</sup>の事務所棟（2階建て）、および約6,500m<sup>2</sup>の工場からなっています。

これまでホソカワミクロンBVでは事業所の分散により、各事業所間の往来や在庫品の管理等、業務のみならずコスト面でも非効率な運営を余儀なくされてきました。また、EC市場統合による今後の需要動向を考慮し

た場合、各事業所ともこれ以上の拡張の余裕が無く、更に一部では設備の老朽化による作業効率の低下も顕在化していましたが、このような問題を解決し、事業の合理化を推進するために工場・事務所・テストセンターを一ヶ所に統合すべく、新本社建設計画が'90年より進められてきたものです。

なお、部品・サービス部門は従来通り、ハーレム事業所で営業が続けられます。

#### ●つくば粉体技術開発センターの開設



当社が茨城県つくば市篠崎字東田に建設していた粉体技術の試験研究設備「つくば粉体技術開発センター」が完成し、平成5年4月12日完工式を行い、14日から業務を開始いたしました。

10,404m<sup>2</sup>の敷地に建設された同センターは、研究部門中心の第1試験棟（鉄骨2階建て、延べ床面積1,993m<sup>2</sup>）と、テスト場中心の第2試験棟（鉄骨平屋一部2階建て、同1,804m<sup>2</sup>）からなり、22台収容の駐車場やテニスコートも備えています。

柏技術センターの老朽化に対応して全面移管するとともに、関東地区の営業活動を支援し、販売強化につなげることを目的としており、そのため、顧客ニーズに応えた製品開発やデータベースの蓄積を進める一方、来客者へのPRを積極的に行うなど交流拠点としても活用し、イメージアップを図ってまいります。

## “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。実費にてお願ひいたします。

4) 掲載済みの原稿は返却いたします。

5) 掲載しました原稿に対しては若干の稿料を送らせていただきます。ただし、研究報告および技術報告は原則として抜刷100部贈呈し、稿料は支払いません。

#### ◎連絡先

〒573 枚方市招提田近1丁目9番地  
ホソカワミクロン株式会社 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6年4月末日

原稿締切 平成5年10月末日

## 編集後記

\*平成4年8月27日東京のサンシャインプリンスホテルで開催された「第26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ました。

\*メインテーマとして「シミュレーションの粉体技術への応用」をとりあげました。近年コンピュータ技術のめざましい進歩に伴い、数値シミュレーションによる現象予測技術も急速の進歩をとげました。粉体工業への応用についてはまだ始まったばかりとの事ではありますが、数値シミュレーションは装置の設計ばかりでなく、真理探求手段としても期待できるとのことで、21世紀を目前にして、複雑な粉体現象を解明する1つの夢がかなえられるかもしれません。

\*バブル経済がはじけ、円高が進行する中で、依然として不透明な景気の波にもまれる日本経済は、大きな転換期を迎えていると思われます。

\*従来までのモノづくりの価値観（大量生産、大量消費、低コスト等）の見直しを行い、今後は、人間性の回帰、文化社会の開花、地球環境意識の向上等のニーズに沿った“本物”の価値観をもったモノづくりを志向すべきではないでしょうか。

(F. N)

## “粉 砕” No. 37 1993年

|           |                                           |
|-----------|-------------------------------------------|
| 平成5年6月10日 | 印刷                                        |
| 平成5年6月15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<br>粉体工学研究所<br>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<br>大阪市北区天満1丁目9-19               |

## 粉体技術連峰 の形成

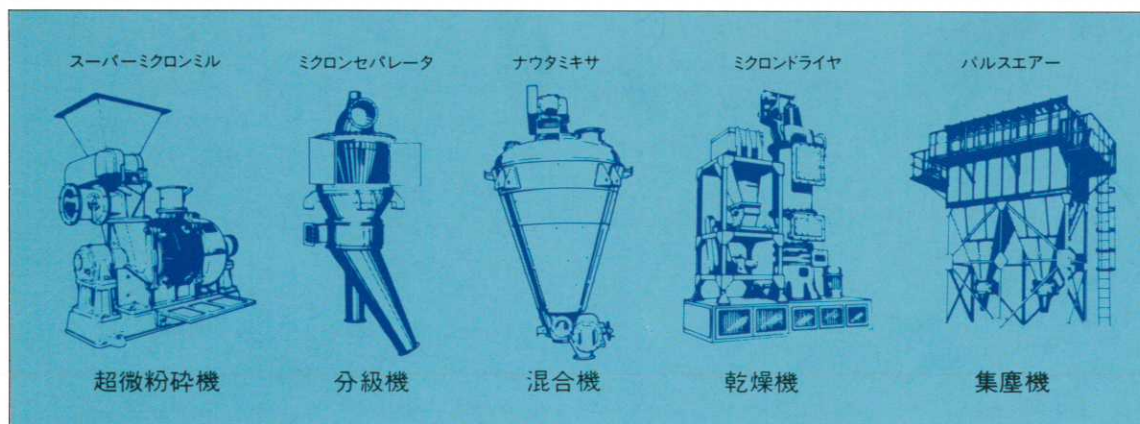
- 優れた製品の  
峰々
- 山麓に広がる  
周辺技術の  
開発



世界の粉体  
技術を融合

グローバルな  
ネットワーク

## 粉体処理をシステムで考える**ホソカワ**の製品と技術



あらゆる人々と産業に深いかかわりを持つ粉体。ハイテク時代を迎えて粉体技術の利用価値はますます広がり、先端技術産業分野のベーシックな技術として大切な役割りを果しています。ホソカワミクロンは粉ひと筋に70数年、豊かな経験と確かな技術で各種粉体処理機械装置の開発と、総合的な粉体処理のシステムエンジニアリング体制の確立に取り組んできました。今後もさらに、世界のホソカワグループの粉体技術を融合して、新しい“粉体テクノロジー”を追求し、産業界が求める高度なニーズにお応えしてまいります。



粉体プロセスの単位操作からエンジニアリングまで

**ホソカワミクロン 株式会社**

本社 〒541 大阪市中央区瓦町2丁目5番14号  
大阪営業部 〒541 大阪市中央区瓦町2丁目5番14号  
東京営業部 〒170 東京都豊島区東池袋3丁目1番1号  
サンシャイン60 PO BOX1137

TEL(06) 233-3966・FAX(06) 229-9261  
TEL(06) 233-3960・FAX(06) 229-9250  
TEL(03) 3986-8661・FAX(03) 3986-8854