

最近の化学工学

特殊粉体技術

化学工学協会 編



81.17
149.1
117

最近の化学工学
特殊粉体技術

化学工学協会 編

21030/



丸善株式会社

最近の化学工学 特殊粉体技術

¥ 3,000

昭和 50 年 10 月 25 日 発行

©1975

編 者 社団法人 化学工学協会
関東支部

発行者 飯 泉 新 吾

発行所 丸 善 株 式 会 社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目 3 番 10 号

印刷 中央印刷株式会社・製本 株式会社 星共社

3058—2071—7924

序

粉体工学の分野は、工学および技術のすべての領域に“とび地”的に分散しているので、これを統一し整然たる学問体系を構成することはなかなかむずかしく、時間を要する問題である。また、粉体に関する基礎の諸科学も、対象がミクロとマクロにまたがる世界であるだけに、局地的には多くの成功を収めているものの、粉体科学としてのまとまりを欠いているように思われる。このような状況のなかでも、粉体技術の進歩は目ざましく、多くの加工あるいは処理法が開発され、実用化されている。なかでも、粉体の性質を変える技術、特別な性質を備えた粉体を造る技術に注目すべきものが多い。

ここでは、こうしたすう勢に着目し、粉体の化学的側面、化学的性質に関連する話題を集めた。基礎に関する項目のなかからトポケミストリー、メカノケミストリーを、粉体あるいは表面の性質が主役を演ずる現象として焼結反応、流動層電極反応、凝集をそれぞれ選んだ。技術的な話題は豊富であるが、紙幅制限のために止むなく、表面改質、カプセル化、バルーン各技術を選んだ。執筆には、化学工学への外からのインパクトを期待して、広く化学工学界外の専門家をお願いし、各ご担当分野について現状紹介と示唆に富む問題提起を行なっていただいた。表題を“特殊粉体技術”とした理由は、特殊な性質をもつ粉体の製造技術およびその周辺の問題を扱うという意味で、“特殊”の名を冠した。

なお、ご執筆の方々には、化学工学者向きという編集方針に心よくご協力頂きましたこと、深く感謝の意を表します。また、短かい時間的な制約にもかかわらず、原稿整理、図表整備などにいろいろお世話になりました丸善出版部の方々に御礼申し上げます。

1975年10月

最近の化学工学編集委員会担当幹事

山口賢治

32704

執 筆 者

- | | | |
|----|-------|-------------|
| 1章 | 早川宗八郎 | 東京工業大学理学部 |
| 2章 | 久保輝一郎 | 武蔵工業大学工学部 |
| 3章 | 高橋浩 | 東京大学生産技術研究所 |
| 4章 | 小石眞純 | 東京理科大学薬学部 |
| 5章 | 諫山幸男 | 九州工業技術試験所 |
| | 陣内和彦 | " |
| | 木村邦夫 | " |
| 6章 | 山口喬 | 慶応義塾大学工学部 |
| 7章 | 平井竹次 | 岡山大学工学部 |
| 8章 | 臼井進之助 | 東北大学選鉱製錬研究所 |

目 次

1 粉体の物性とトポ科学	1
1. 巨視的考察	2
1.1 有効定数	2
1.2 変分原理と上下限	5
1.3 経験的混合法則	7
2. 準微視的考察	8
2.1 分散系の有効定数	8
2.2 表面エネルギー効果	9
2.3 粉体力学と集合状態	11
3. 微視的考察	13
3.1 微粒子内部構造と電子状態	13
3.2 粉体粒子の表面状態	15
4. トポ科学の構造と粉体物性	16
4.1 トポケミストリー	16
4.2 トポ科学と粉体現象	18
文 献	21
2 粉体のメカノケミストリー	23
1. メカノケミストリーに含まれる分野	23
2. 粉砕によって生成する粉体	23
2.1 粉砕の仕事量と諸法則	25
2.2 メカノケミカル現象と粉砕の効率	27

3. 固体の活性状態とメカノケミストリー	31
3.1 固体の活性状態	31
3.2 粉碎平衡, 格子不整	31
4. 単一破碎と繰返し破碎	35
4.1 単一破碎面における表面エネルギーの低下	35
4.2 繰返し破碎における粒子表面の構造変化	39
5. 粉碎による表面の発生と内部エネルギーの増大	43
6. 比表面積と内部エネルギーの極大値と限界値	50
7. 粉碎物の物性と比表面積・内部エネルギーの増大との関係	52
8. 破碎面に起こる化学変化と反応	53
8.1 アルカリ土類金属の炭酸塩 (イオン結合の場合)	54
8.2 金属酸化物 (共有結合の場合)	55
8.3 シリカと有機化合物	55
8.4 ケイ酸塩と有機化合物	58
9. メカノケミカルな手法の工業的応用	60
文 献	61
 3 粉体の表面改質とその効果	63
1. ま え が き	63
2. 表 面 官 能 基	64
3. 表面官能基の反応性	68
4. 表面の改質と改質粉体の表面特性	72
5. 表面改質と改質効果	75
6. あ と が き	82
文 献	82
 4 マイクロカプセル技術	85
1. マイクロカプセルの概念・機能	85

2. マイクロカプセルの核と皮膜物質	87
3. マイクロカプセルの皮膜の厚さ	89
4. マイクロカプセル化法の分類	93
5. 各マイクロカプセル化法の概要と粉体関連技法のとらえ方	94
5.1 各マイクロカプセル化法の概要	94
5.2 粉体関連のマイクロカプセル化法	103
文 献	108
 5 微小中空体技術	111
1. 緒 言	111
2. 微小中空体形成法	113
2.1 原料が発泡成分を含む場合	113
2.2 原料が発泡成分を含有しない場合	116
2.3 二次加工を行う場合	118
3. 製造工程と装置	119
4. 各種微小中空体の性質	124
5. 利 用・用 途	129
6. 結 言	131
文 献	131
 6 焼結反応と粉体	135
1. 序 に か え て	135
2. 製造工程の考察	137
2.1 エレクトロニックセラミックスの特徴	137
2.2 焼結用粉体	138
2.3 成形および焼結	139
3. 焼結用粉体の製造方法	140
3.1 湿式法	140

3.2 乾式法	143
4. 焼結用粉体の性質	144
4.1 焼結特性	144
4.2 成形における粉体の性質	149
5. 焼結用粉体の性質を支配する要因	151
5.1 仮焼	151
5.2 粉碎	155
6. 原料粉体の性質	156
7. おわりに	158
引用文献	159
7 流動層電極反応	163
1. はじめに	163
2. 流動層電極の形式	165
3. 電極機能にかかわる流動層の役割	166
3.1 分散粒子の複極性電極挙動	166
3.2 分散系としての役割	167
3.3 流動系としての役割	169
4. 流動層電極の機能	169
5. 流動層電極の応用例	170
5.1 不活性粒子を用いた流動層電解ソウ	170
5.2 回分流動層電極	172
5.3 連続流動層電極	175
引用文献	178
8 コロイド粒子の凝集理論	181
1. ま え が き	181
2. DLVO 理論	182

3. ヘテロ凝集理論	186
3.1 非対称電気二重層の相互作用	186
3.2 異種粒子間の London-van der Waals 力	188
3.3 ヘテロ凝集の条件	189
3.4 球形粒子の凝集	191
4. 表面電荷一定モデルによる電気二重層の相互作用	193
5. 混合モデル (表面電位一定——表面電荷一定)	199
6. Stern 補正について	200
7. 実験的検討	202
8. あとがき	204
引用文献	205

1

粉体の物性とトポ科学

粉体を気体・液体・固体の3相とは別の相とみなして，“第4の相”（fourth phase）と名づけている研究者がある。それは粉体特有の流動性・分散性・散乱性などにより、ふつうの3相の特有の性格を兼ねそなえ、かつそのどの相の取扱いでも満足されない現象を示すからであろう。1つの相としてみる場合、粉体の本質はその相の中の不均質性にあり、その不均質性は原子・分子のレベルでの不均質性ではなく、むしろ物質定数の不均質性に基づく特性というべきである。こうした意味で、粉体を「準微視的（sub-microscopic）には不均質であって、巨視的（macroscopic）には均質な相」とよぶことができる。

しかし、粉体の対象の中には微粒子があり、これは1個1個の微粒子自体が大きい結晶と相違した物性をもっており、それがその集合体の性質を強く支配している場合がある。そこには、原子・分子のレベルに近い問題がある。強磁性微粒子の磁性はその代表的なものであろう。また、粉体の表面活性といわれる性質も、粒子表面の原子配列の問題であって、決して準微視的問題とはいえない。

そこで、粉体を観る視点には3種が考えられる。すなわち（i）巨視的考察、（ii）準微視的考察、（iii）微視的考察である。これらについて簡単に記述した後で、最近復活しつつあるトポケミストリーあるいはトポ科学とよばれる学問体系——現在はまだ全く未整理である——との関連を示したいと思う。

1. 巨視的考察

粉体を巨視的視点から考察するときは、均質な連続的な物質とみなして、実験的にいわゆる‘有効定数’とよばれる物質定数の値を求めることになる。そして、この有効定数を理解するのに「物質定数は確率変数 (random variable) であって統計的には均質 (statistically homogeneous) である」という概念で取扱うことになる¹⁻³⁾。

1.1 有効定数

いま誘電体について考えてみよう。誘電率 ϵ はつぎの1次関係の比例定数として与えられる。

$$D = \epsilon E \quad (1)$$

D , E は電気変位と電場であって、このような2種の物理量の1次関係で与えられる物質定数には、誘電率のほか、透磁率、導電率、弾性率、熱伝導度などがある。さて、 ϵ の値が物質中の場所によって変るとき、われわれは実測できめられる物理量の体積平均値 ($\langle \rangle$ で示す) すなわち $\langle D \rangle$ と $\langle E \rangle$ について1次関係が成り立つとして

$$\langle D \rangle = \epsilon^* \langle E \rangle \quad (2)$$

を用い、 ϵ^* を有効定数(有効誘電率)とよんで、これによってこの物質の物質定数としている。この表示は上述の他の物性値に対しても同じように用いられるが、ここで大切なことは、 ϵ^* は $\langle \epsilon \rangle$ に必ずしも等しくない、すなわち有効定数の値は物質定数の体積平均に必ずしも等しくないということである。有効定数を定義するのに、式 (2) の代りに、エネルギー量による次の式に用いることもできる。

$$U = \frac{1}{2} \epsilon^* \langle E \rangle^2 \quad (3)$$

この式は後述のように、エネルギーを極小にする変分原理を適用して、有効定数

の上下限を求めるのに用いられる。電気伝導のときは、オーム熱 $\sigma^* \langle E \rangle^2$ (σ : 電気伝導度) の極値問題となり、熱伝導のときは $\kappa^* \langle \partial\theta/\partial x \rangle^2$ (κ : 熱伝導度, θ : 温度) の極値問題となる。

粉体の性質の巨視的視点からの理論的および実験的研究の主目的は、物質定数の空間的分布、すなわち各成分の幾何学的配置から有効定数の値を求めること、またその逆に有効定数の実測値から物質定数の空間分布に関する知識を得ることである。これは当然物質定数の値の異なる混合各成分の体積比だけできるものではない。模型的な2次元分布として図1に示された2種の分布は、2成分につ

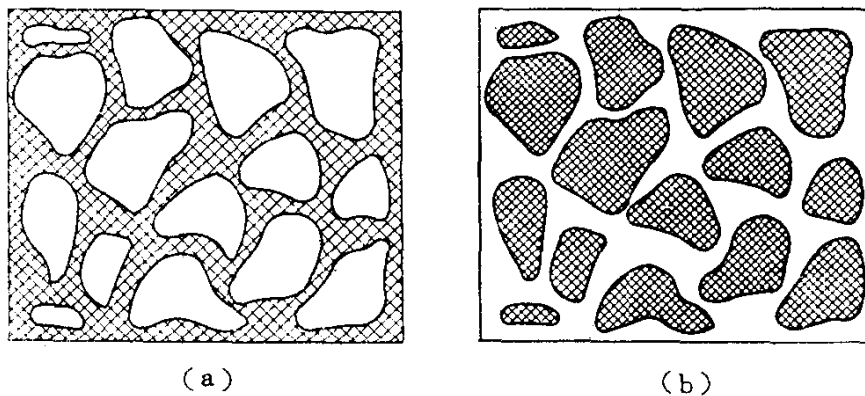


図 1

いてともに約 1/2 の体積比で混合しているが、有効定数はおそらく全く異なったものになる。白い部分が絶縁性で斜線の部分が伝導性であれば、(a)の方は高い伝導性を、(b)の方は極めて低い伝導性を示すであろう。しかし幾何学的配置の表わし方は理論的にも実験的にも大変むずかしい。

したがって巨視的考察でも理論的に解ける場合は、きわめてモデル化された場合に限ることになる。

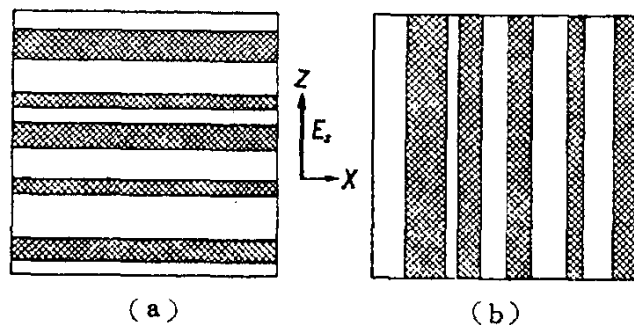


図 2

そこでまず図2に示すような2種のもっとも簡単なかつ極限的なモデルを考え

4 特殊粉体技術

てみよう。いろいろな厚さをもつ無限に広い平板が無限枚平行にランダムに重ねられている。2成分と考えて白い部分の板の誘電率を ϵ_1 、斜線をつけた板の誘電率を ϵ_2 とする。1次元的には ϵ_1 と ϵ_2 がランダムな間隔で分布している。電場 E は z 方向にかけられている。

(a) の場合: ϵ は z だけの関数であって、基礎方程式は

$$\frac{\partial}{\partial z} \epsilon(z) E(z) = 0 \quad (4)$$

$$D(z) = \epsilon(z) E(z) \quad (5)$$

であって、式 (4) により $D(z)$ は z に関し (もちろん x, y に関しても) 一定であって、 $\langle D \rangle$ に等しくなる。式 (5) より

$$\langle E \rangle = \langle D \rangle [\langle 1/\epsilon(z) \rangle] \quad (6)$$

すなわち

$$\epsilon^* = 1/\langle 1/\epsilon \rangle \quad (7)$$

(b) の場合: ϵ は x の関数であって、(a) と異なり E が z 方向に一定であるので、 $\langle E(x, z) \rangle = \langle E \rangle$ となり

$$D(x) = \epsilon(x) \langle E \rangle \quad (8)$$

であるから、

$$\langle D \rangle = \langle \epsilon(x) \rangle \langle E \rangle \quad (9)$$

すなわち

$$\epsilon^* = \langle \epsilon \rangle \quad (10)$$

(a) の場合はキャパシタの直列接続であり、(b) は並列接続である。

2成分について導いた式 (7) と式 (8) はともにこのままで多成分についても成立する。次節で示すように、この2つの場合は幾何学的配置の両極限を示すものであって、混合状態はどうであっても、不均質系の有効定数はつぎの上下限の間の領域に入る。

$$1/\langle 1/\epsilon \rangle \leq \epsilon^* \leq \langle \epsilon \rangle \quad (11)$$

これは Wiener の限界とよばれる¹⁾。

この上下限の理論をもっと一般的にし、さらにその限界の幅をせばめようとするのに用いられるのが変分原理である。

1.2 変分原理と上下限

いま不均質系の中の1点の座標を $\mathbf{x}=(x_1, x_2, x_3)$ 、その点の誘電率を $\epsilon(\mathbf{x})$ 、電場を $\mathbf{E}(\mathbf{x})=(E_1(x), E_2(x), E_3(x))$ とする。添字 1, 2, 3 は空間座標の x, y, z の方向成分を意味する。系の体積を V とすれば、電場のエネルギー U は

$$U = \frac{1}{2V} \int_V \epsilon (E_1^2 + E_2^2 + E_3^2) d\mathbf{x} \quad (12)$$

または

$$U = \frac{1}{2V} \int_V \frac{1}{\epsilon} (D_1^2 + D_2^2 + D_3^2) d\mathbf{x} \quad (13)$$

であって、条件としては

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \epsilon E_1 + \frac{\partial}{\partial x_2} \epsilon E_2 + \frac{\partial}{\partial x_3} \epsilon E_3 = 0, \quad \frac{\partial}{\partial x_1} D_1 + \frac{\partial}{\partial x_2} D_2 + \frac{\partial}{\partial x_3} D_3 = 0 \quad (14)$$

がある。

さて、変分原理は $\delta U = 0$, $\delta^2 U > 0$ の形で与えられる。すなわち電場エネルギーが極小になるという条件であるが、いま任意のポテンシャル ϕ_A から与えられる試行関数 E_A, D_A によって示せば、

$$U = \frac{\epsilon^*}{2} \langle E \rangle^2 \leq \frac{1}{2V} \int_V \epsilon (E_{1A}^2 + E_{2A}^2 + E_{3A}^2) d\mathbf{x} \quad (15)$$

$$U = \frac{1}{2\epsilon^*} \langle D \rangle^2 \leq \frac{1}{2V} \int_V \frac{1}{\epsilon} (D_{1A}^2 + D_{2A}^2 + D_{3A}^2) d\mathbf{x} \quad (16)$$

の形に表わすことができる。

ここでたとえば、試行関数から与えられる E_A, D_A として

$$E_{iA}(\mathbf{x}) = \langle E_i \rangle \delta_{i3} \quad (17)$$

$$D_{iA}(\mathbf{x}) = \epsilon \langle D_i \rangle \delta_{i3} \quad (18)$$

をとれば、 δ はデルタ関係であるから電場印加方向（ここでは 3、すなわち z 方

向) 以外の成分は0であって, 図2のモデルで仮定した条件と同じになる. 式(17), (18)を式(15), (16)に代入すれば,

$$\frac{\epsilon^*}{2} \langle E_3 \rangle^2 \leq \frac{1}{2V} \int \epsilon \langle E_3 \rangle^2 dx = \frac{\langle E_3 \rangle^2}{2} \langle \epsilon \rangle \quad \therefore \epsilon^* \leq \langle \epsilon \rangle \quad (19)$$

$$\frac{1}{2\epsilon^*} \langle D_3 \rangle^2 \leq \frac{1}{2V} \int \frac{\langle D_3 \rangle^2}{\epsilon} dx = \frac{\langle D_3 \rangle^2}{2} \left\langle \frac{1}{\epsilon} \right\rangle \quad \therefore \epsilon^* \leq 1 / \langle 1/\epsilon \rangle \quad (20)$$

のように Wiener の限界が導かれる.

試行関数を不均質系の性質に応じて, いろいろの形で与えて限界を推定する多

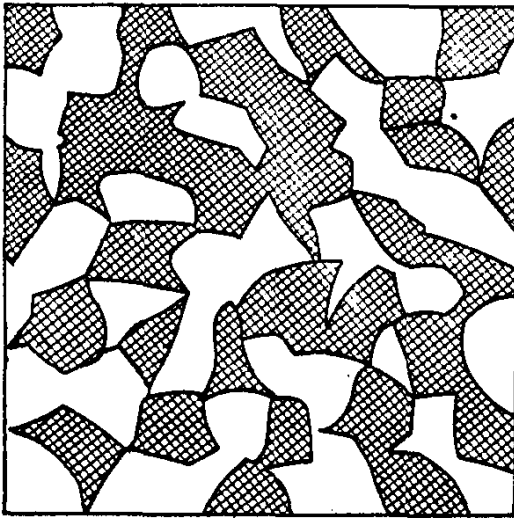


図 3

くの試みがある. そのうち, 図3で与えたような統計的に対称的な2相系の場合(図1のような混合状態を分散的あるいは溶液的という)に導いた Hashin-Shtrikman の式が重要である⁵⁾. これは対称的な2相系の誘導率(透磁率や導電率にも適用できる)を体積分率のみで表わしたときには最善の限界式であることが確認されており, 粉体焼結体や多結晶に適用されている. 2つの相を1, 2と

し, それぞれの体積分率を v_1, v_2 誘電率を ϵ_1, ϵ_2 (いま $\epsilon_1 \geq \epsilon_2$) とする.

$$\epsilon_2 + \frac{v_1}{\frac{1}{\epsilon_1 - \epsilon_2} + \frac{v_2}{3\epsilon_2}} \leq \epsilon^* \leq \epsilon_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} + \frac{v_1}{3\epsilon_1}} \quad (21)$$

Hashin らはさらに, 弾性的性質についても, 体積弾性率 κ とずれ弾性率 μ に対してつぎのような限界式を導いている⁶⁾. $\kappa_1 \geq \kappa_2, \mu_1 \geq \mu_2$ として,

$$\kappa_2 + \frac{v_1}{\frac{1}{\kappa_1 - \kappa_2} + \frac{3v_2}{3\kappa_2 + 4\mu_2}} \leq \kappa^* \leq \kappa_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{\kappa_2 - \kappa_1} + \frac{3v_1}{3\kappa_1 + 4\mu_1}} \quad (22)$$

$$\mu_2 + \frac{1}{\frac{1}{\mu_1 - \mu_2} + \frac{6(\kappa_2 + 2\mu_2)v_2}{5\mu_2(3\kappa_2 + 4\mu_2)}} \leq \mu^* \leq \mu_1 + \frac{1}{\frac{1}{\mu_2 - \mu_1} + \frac{6(\kappa_1 + 2\mu_1)v_1}{5\mu_1(3\kappa_1 + 4\mu_1)}} \quad (23)$$

によって有効定数 κ^* , μ^* の限界がきめられる。

1.3 経験的混合法則

簡単な粉体の系, たとえば希薄分散系や球状粒子の充てん系などでは有効定数を粒子の形や大きさを考慮した準微視的方法で求めることができるが, 実際の粉体では因子は多く複雑である。そのため巨視的考察は実験値を表現するような経験式を求めることになる。これは粉体物性研究の初期から行われてきたことである。現在でも各方面に利用されている混合法則の大部分がこのタイプに属する。これにはいろいろな形のものがあるが, つぎの一般式にまとめることができる。

$$f(\epsilon^*) = v_1 f(\epsilon_1) + v_2 f(\epsilon_2) \quad (24)$$

$f(\epsilon)$ が体積に対して加性があるとしており, この形式は分散型より対称型の不均質系に適用されることも当然である。 $f(\epsilon) = \epsilon$, $1/\epsilon$ とした場合が Wiener の両限界式 (11) を与える。

他の $f(\epsilon)$ の関数形としては, 1次分数関数, 対数関数, べき関数などがよく使われる。すなわち, それらはそれぞれつぎの式で与えられる。

$$\frac{1}{\epsilon^* + u} = \frac{v_1}{\epsilon_1 + u} + \frac{v_2}{\epsilon_2 + u} \quad (u \geq 0) \quad (25)$$

$$\log \epsilon^* = v_1 \log \epsilon_1 + v_2 \log \epsilon_2 \quad (26)$$

$$\epsilon^{*k} = v_1 \epsilon_1^k + v_2 \epsilon_2^k \quad (27)$$

これらはそれぞれ順に, Wiegner の一般式, Lichtenecker の対数式, Lichtenecker-Rother のべき式とよばれ, 今日でも実験式として広く用いられている^{7,8)}。

式 (24) を弾性率に適用し, $f(\kappa) = \kappa$, $f(\mu) = \mu$ とした式が Voigt の限界式とよばれ, $f(\kappa) = 1/\kappa$, $f(\mu) = 1/\mu$ とした式が Reuss の限界式とよばれ, 多結晶に