

工業用微粉體の二, 三の問題

—電子顯微鏡による觀察を中心として—

水 渡 英 二

Electron Microscopic Observation of Various Fine Powders for Industrial Use

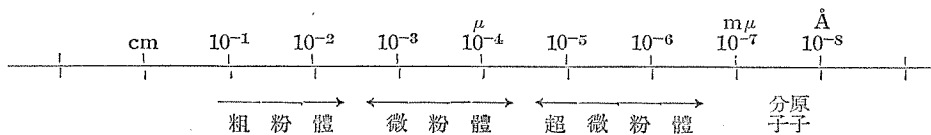
Eiji SUITO

(Suito Laboratory)

About a thousand electron micrographs on various fine powders for industrial use in Japan as shown in Table I, were taken. The uses and manufacturing methods of the powders were described with the typical electron micrographs 1~36 (see pp. 79~84). The relationship between the particle size and shape of the powder and its manufacturing process was discussed.

無機質及び有機質の工業材料には粉體のものが多い。粉體工業材料の品質に就いて主要な問題はその化學的純度であるが、その粒度、粒度分布及び形状等も重要な事項である。用途によつては加工性並びに製品に及ぼす影響が大きいので、粉體の大きさと形状が最も重要な問題である場合もある。例えばゴム用増強又は充填粉體である。

一般に大きさにより粉體を分類すると次のようである。



従来は光學顯微鏡により 1μ 迄しか測定出來ず、粉體の形状が明瞭に觀察され得るのは數 μ 以上であつた。限外顯微鏡その他の間接的方法によつてせいぜい 0.1μ 迄の微粉體しか考えられていなかった。電子顯微鏡の出現によつて數 $m\mu$ 迄の超微粉體の大きさ、形状が觀察されるようになった。後述する如く工業粉體のかなり多くのものが超微粉體であることが解つてきた。超微粉體の大きさの範囲は丁度コロイド學で扱うものであるから、その物理化學的性質はコロイド學的に興味あるものであるが、それらは他の機會に譲り、こゝでは主として工業技術的立場に結びつけて述べ

ることとする。

筆者の研究室ではここ二ケ年間に大きさ、形状が問題となる各種の工業粉體の電子顕微鏡寫眞を撮つた。その主なものを分類すると Table 1 の通りである。

Table 1.

1. Reinforcers and Fillers for rubber (ゴム用充填劑)
Carbon black, Calcium carbonate, Basic magnesium carbonate, Colloidal silica, Calcium silicate, Clay, Zinc oxide, Barium sulfate, Lithopone
2. Fillers and Coating powders for paper (製紙用粉材)
Kaolin, Clay (pulverized), Barium sulfate, Calcium carbonate, Titanium oxide
3. Powders for fibre industry (繊維用粉材)
Titanium oxide (delustrant for viscose rayons), Colloidal silica, Talc, Bentonite
4. Pigments for paint and ink (塗料及びインキ用顔料)
Carbon black, Zinc oxide, Barium sulfate, Lithopone, Cuprous oxide (antifouling paint for ship)
5. Powders for electron tube (真空管用粉材)
Ca-Ba-Sr-carbonate, Aluminium oxide
6. Abrasives and powders for lubrication (研磨及び減磨用粉材)
Ferric oxide, Aluminium oxide, Ca-Mg carbonate, Graphite
7. Organic powders (有機粉材)
Polyvinyl chloride, Polyvinylidene chloride, Polyvinyl acetate, Organic pigments for printing

これらは筆者の研究室で興味を持つて生成の基礎實驗を行つてゐるもの、粉體製造工場に於ける各工程のもの及び工業材料としての製品（製造會社又は使用會社よりの依頼）等に就いて觀察したもので、併せて1000枚以上の寫眞となつた。これらの内代表的なものをその製法と關連して示し、微粉體製造に關して二、三の吟味を述べることにする。

1. 粘土鑛物（カオリン、セリサイト）

粘土鑛物の内カオリンは窯業原料として重要なものであるが、こゝでは製紙用粉材として取上げる。

一般に製紙工場に於て抄紙機で紙を抄く前にパルプを叩解機 (beater) にかけるが、こゝで填料 (充填粉體) を加える。加える白色粉材の大きさは $5\sim 20\mu$ がよく、餘り小さいと流出してよくないとされている。しかし高級印刷用紙ではインク of 感受性をよくするために比較的薄い原紙に白色粉材と接着劑と少量の分散劑、可塑劑、光澤劑とを水に混合して作つた塗料を薄く塗被し、乾燥後光澤機 (calender) の仕上により平滑緻密な表面として印刷適任をよくする。これに大別して2つの方法、即ちオフ・マシンコーティング法とマシンコーティング法 (machine coating) がある。前者は従來の方法でブラッシュコーター法 (B. C) と云われ、一度巻取つた原紙を再びコー

ターに掛け塗被乾燥するもので塗被速度が遅い(250~300呎/分). 所謂アート紙である. 後者(M. C)は原紙の抄造と塗被が一貫作業で行われるもので, 速度が速い(千數百呎/分). 戦後米國より2台輸入されたが, 將來の印刷用紙はこの方法が多くなると云われている. これに用いる粉材の量は原紙の倍程にもなるもので, その粉體の性質が重要な問題である. 白色度の高いこと(90%以上), 粒子の大きさは微細均一であること(2 μ 以下80%), 粒子の形(結晶形)は薄板状であること等, その他塗料としたときのレオロジー的性質が問題である. かゝる塗被用白土として Kaolin が米(Georgia clay)³⁾ 英(China clay)では多く用いられるが, 本邦ではその鑛量, 品質の點が問題である.

カオリンには Kaolinite, Dickite, Endellite 等の數種の鑛物種があり, 化學成分は $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ で示される. 微細な結晶として産出するから, 主として水簸により分別して製品にする. 例として指宿カオリンの電子顕微鏡寫眞を Photo 1 及び 2 に挙げた. Kaolinite の六角板状結晶でありその厚さは産地により異なる. Photo 1 は小さいもので100~500m μ , Photo 2 は大きいもので3~5 μ である. これと異り落合白土(岐阜縣)は Photo 3 の如く100~300m μ の Halloysite の球形粒子である.

次に鹽化ビニル又は人造ゴム用充填劑として用いられる米國の *Burgers Pigment # 30* (Photo 4) 及び *Southern clay # 33* (Photo 5) も美しい六角板状であり, 厚さは非常に薄いことが寫眞より解る.

最近注目されている粘土鑛物に Sericite (絹雲母) がある. これは極めて薄い結晶であることは電子の廻折縞模様を示すことから明らかである(Photo 6). 又, Bentonite 類も薄板状のものが多い.

2. 岩石粉碎物(蠟石, 滑石)

從來本邦に於て製紙用填料として用いられているものは蠟石を粉碎して作つた所謂“クレイ粉”が多い. 蠟石 (Agalmatolite) の主要構成鑛物は Pyrophyllite ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) で, 良質のものは白色岩石で, 耐火煉瓦の原料としても有名である. その製法は原石をクラツシャーで粗碎し, フレットミルにより濕式粉碎を行う. 水簸後沈澱劑を加えて沈澱し, 濾過, 乾燥, 粉碎(二次)して製品とする. 粉碎と水簸の調節により適當な粒度分布のものが得られる. 岡山縣三石蠟石粉(室谷工業)(Photo 7) 及び鹿兒島蠟石粉の寫眞(Photo 8)より解る如く構成鑛物結晶と思われる整つた形の粒子がかなり認められ, それらは薄板状である.

これに對し化粧品の粗原料であり, 滑り易い點からゴム工業, 纖維工業等に用いられる“タルク”は滑石 (Talc) $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ の粉碎物である. これは甚だ軟質で, 打てば容易に剝離して鱗片状となるので, 原石をクラツシャーで粗碎後, ターボ型衝擊式粉碎機等で乾式粉碎し, 直ちにサイクロンで分別して製品とする. 乾燥が省けて能率的である. Photo 9 は朝鮮タルク(日

本化精工業)の一例である。

3. カーボンブラック

黒色顔料としてペイント及び印刷インクに大きな用途があると共にゴムの増強剤として必要なものである。

一般に粉體の大きさが最も問題となるのはゴム工業に於ける増強又は充填用の粉材である。生ゴムに各種の粉體を加えることにより加硫ゴムの種々の性質を著しく高めることが出来るので、これら粉材はゴム工業の主原料の一つである。その量も生ゴムに對し等量、又は經濟的理由からそれ以上を加えるものである。ゴム工業(天然及び人造ゴム)又は鹽化ビニル工業の發展を考えるとゴム用粉材の持つ重要性は大きい。

カーボンブラックの製法は、天然ガス、ナフタレン、アントラセン、その他タール、オイル等の炭化水素を不完全燃焼せしめる。多くの小さい焰を鋼鐵板によつて衝撃採集したものを Channel Black (Continental, Micronex, Spheron, Witco etc) と云い、大きな焰を冷却後コツトル、サイクロン、最近は音波により採集したものを Furnace Black (Continex, Stalling, Shawinigan etc.) と云う。その他メタン、アセチレン等の熱分解法による Thermal Black (P-33, Thermax) がある。ゴム用としても扯斷性を高めるもの(HM)、伸長率をよくするもの(HE)、電氣導性のよいもの(C)、加工性のよいもの(EP)等數十種の製品が出されている。⁴⁾

これらはすべて超微粉にて電子顕微鏡の出現以來そのよき對稱となつた。歐米の製品の粒度分布に關しても多くの研究があり⁵⁾、本邦製品については只野、高木兩氏の報告がある。更にその形態に關する詳細な研究や大きさとゴムの性質との關係に關する研究も多い。⁶⁾ 此には Channel Black (三菱化成)と Thermal Black (三池合成)との各一例を Photo 10 及び 11 に挙げた。前者に一般に小さく20~30m μ 、後者は大きく200~400m μ の正しい球狀粒子である。

4. 酸化亜鉛 ZnO

白色顔料及びゴムの加硫促進剤として重要である。

その製法は電氣亜鉛を熔融し、その蒸氣を燃焼酸化して得た酸化生成物を風篩により分別し製品とする乾式法と、鹽化亜鉛にソーダ灰を作用させて鹽基性炭酸亜鉛の沈澱を作り、それを焙焼して作る濕式法とがある。前者には Photo 12 に示す如く亜鉛の煙に特有の針狀や星狀結晶が認められ、多くはそれの發達した矩形結晶で300m μ 前後の大きさである。後者即ち活性亜鉛華(燻化學)は Photo 13 の如く20m μ の微粒子の集合である。

5. 硫酸バリウム BaSO₄, リトホン BaSO₄+ZnS

硫酸バリウム粉材の粗悪品は重晶石を單に粉碎、水簸して作る。これは主として塗料用である。普通は重晶石をロータリーキルンに入れ無煙炭で焙焼し、その還元焙焼物を水で浸出、濾過して作った硫化バリウムと人絹工場よりの芒硝とを液相で反應(BaS+Na₂SO₄=BaSO₄+Na₂S)し

て硫酸バリウム沈澱を作り洗滌, 濾過して硫酸バリウム泥狀製品とする。これは主として寫眞印畫紙用塗料とするが, その一例(塚化學)を **Photo 14** に示す。更に乾燥, 粉碎して作った硫酸バリウム粉材は白色顔料としてペイント, インク, ゴムに用いられる, その一例を **Photo 15** に示す。兩者共200~500 μ の球狀粒子である。

醫藥用(主としてレントゲン造影劑)のものは硫化バリウムを鹽酸で溶かして濃縮後, 芒硝と反應($\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$)せしめる。その一例(塚化學)を **Photo 16** に示す如く少し大きい餘り差はない。

硫酸バリウムの沈澱生成機構は膠質學的に興味があるので, 吾々もその電子顯微鏡による形態學的⁹⁾研究を行った。

リトホンは上記硫化バリウムと亞鉛を硫酸に溶かして作った硫酸亞鉛との反應($\text{BaS} + \text{ZnSO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$)により生成し, その沈澱を濾過, 乾燥, 煏焼し粗リトホンを作り, 更に水洗, 水簸, 濾過, 乾燥してリトホン粉材とする。煏焼過程が入るので, その仕込(**Photo 17**)と仕上(**Photo 18**)とでその粒子徑が50 μ より500~1000 μ に變化する。用途は優良白色顔料である。

6. 炭酸カルシウム CaCO_3

無機質のゴム用増強劑(且つ白色¹⁰⁾)として最も重要なものである。この他齒磨粉の主成分であり, 製紙用特に煙草用ライスペーパーの填料として用いられる。

重質炭カルと云われるものは單に石灰岩を粉碎, 水簸又は風篩して得たもので, 貝殻より得たものを普通胡粉と云う。これらは無定形粒子で粒子徑は數 μ 前後の不均一なものである。

所謂沈降性炭カルはソーダ工場の廢液を利用して作られるものもあるが, 多量には石灰岩を原料として直接製造する。即ち石灰岩と無煙炭を堅窯に入れて焙焼し, 生石灰とする。それを水で消化し石灰乳として, それに焙焼に際して追出した炭酸ガスを吹込んで反應($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)せしめ炭酸カルシウム沈澱を生成せしめる。水簸, 熟成, 濾過, 乾乾, 粉碎の工程を経て粉材製品とする。製紙用には泥狀製品でよいことは硫酸バリウムと同様である。

反應條件により各種の粒子徑のものが出来る。輕質炭カルは500~3000 μ の紡錘形をしている(**Photo 19**)。中には柱狀のものもある。ゴム用としては白玉, 赤玉(白石工業), *Albacar*(William Co.), *Calcens T*(Pittsburg Plate Glass Co.), *Witcar R-12*(Witco Chem. Co.)がある。膠質(超微粉)炭カルは約40 μ (均一粒度)の略正方六面體の結晶でゴム用増強劑として優秀である。“White Carbon Black”と呼ばれるのも當然である。**Photo 20**は白艶華(白石工業)を示す。M. S. K.(丸尾), *Kalvan*(Vanderbilt Co.), *Purecal U*(Wyandotte Chem. Co.) *Witcar R.*(Witco Chem. Co.), *Supr Multifex*(Diamond Alkali Co.)等はこれに屬す。尙ゴム用炭カルにはゴムとの混合をよくするためステアリン酸等にて被覆した粉材が多い。いづれも結晶型は CaCO_3 ¹¹⁾ *Calcite* である。

7. 鹽基性炭酸マグネシウム $5\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

透明ゴム（アメゴム）用の特殊な充填剤として必要なものであり、本邦に於て特に發達した。昭和初年の理研の研究に始り、昭和10年久留米に日本ゴムが工場を建設した。戦時中は金屬マグネシウム工業として進歩した。大體三つの方法がある。

その一つはマグネサイトより出發して炭カルと略々同様な工程で行う。即ち800—900°Cで輕焼を行い酸化マグネシウムとし、それを粉碎後、水で消化して得た水酸化マグネシウムに炭酸ガスを反應せしめる方法である。尙、水酸化マグネシウムを焙焼して酸化マグネシウム（クリンカー）、鹽酸を作用して得た鹽化マグネシウムの熔融電解により金屬マグネシウムを得る。

次に海水法（水マグ）とはシツクナー中で精製海水に石灰乳を反應せしめ $(\text{Mg}^{++} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}^{++})$ 水酸化マグネシウムを沈澱せしめる。このときのpH及び温度條件による沈降速度が問題である。洗滌、濾過後、炭酸ガスを吹込んで重炭酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液とする。これを加熱し炭酸ガスの一部を追出して鹽基性炭酸マグネシウム沈澱を作り、熟成、濾過、乾燥、粉碎してゴム用粉材を作る。

最後にソーダ法とは海水より得た苦汁にソーダ灰又はソーダ廢液（主として $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ）を反應せしめて重炭酸マグネシウムを得て前と同様にして作る。

海水法はアメリカではサンフランシスコ Marine Chem. Co. 及びテキサス Dow Chem. Co. で大々的に行われている。本邦では宇部化學、大洋化學（坂出）等であるがこの方法ではカルシウム分との分離が悪くゴムの透明性が出難い。Photo 21に一例を示す。ソーダ法は木村製藥、鹽野義製藥、徳山曹達、神島化學等で行われている。Photo 22（木村特級地球印）Photo 23（同世界印）及び Photo 24（徳山 T. T.）に一例を示すように薄板又は薄片結晶である。ゴムの透明性は屈折率の一致に基くもので鹽基性の度合即ち結晶形によると云われているが、多くの寫眞より考えるに六角結晶形の揃つたもの程よい品質のようである。

8. シ リ カ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

戦後問題になつてゐる新しい超微粉體にシリカパウダー、シリカフラワー、ホワイトカーボン等と呼ばれるシリカの粉材がある。ゴム用特に人造ゴム用充填剤として將來性が期待されている。尙、纖維用の補強に用いられるものはコロイダルシリカと云われシリカの15~30%ゾル（懸濁液）である。従來のシリカゲルは吸着劑として用いられる多孔質體であるが、シリカパウダーは十數 μ の球形粒子で超微粉體としての用途がある。これは活性炭に對するカーボンブラツクの關係と同じである。

その製法は秘密で詳細に知る由もないが、アメリカ特許に現われた處を綜合すると次の如くである。珪砂（ SiO_2 ）とソーダ灰とより作られる水ガラス $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ より出發するものが多い。これは無機物として高分子的な面白い性質を持つてゐるので膠質學的に興味ある物質である。先

ホこれに酸又は鹽等の電解質の添加によりシリカゲルにする。それをオートクレーブ中に入れ水の臨界點以上で脱水シエロゲルとし、それを粉碎すればよい。水を一度臨界點の低い他の媒液、例えばアルコール等に置換して脱液してもよい。第2の方法はシリカゲルの脱水に硫酸アンモニアのような強力脱水剤を用いて加水シリカのゾルを作る。それを濾過、洗滌、乾燥、粉碎する。第3のものは水ガラス溶液をイオン交換樹脂の利用によつて不安定ゾルとし、氷結(-10~30°C)することによりシリカを沈澱せしめ、濾過、洗滌、乾燥、粉碎してシリカ粉材を作る。冷却條件が粉體の性質を決定する。この他四鹽化珪素や珪弗化水素の燃焼分解の乾式法によると云う説もある。

シリカ粉末としては *Hi-Sil* (Pittsburg Plate Glass Co., Columbia Chem. Div.) *Nisil-F* (日産化學), *USK-Silex* (宇部ソーダ), *Carplex* (鹽野義) 等がある。シリカゾルとしては *Ludox* (30%, Dupont Co.) *Syton* (15% Monsanto Co.) *Snowtex* (日産) 等がある。一例として *Hi-Sil* を **Photo 25** に示すが、20m μ の均一粒度を持つたもので見掛け體積の大きいことがうなづける。シリカゾルの懸濁粒子も同じ大きさのものである本邦品は試作期にあるが大體似た粒子径のものが得られている。日産化學の *Nisil-F* は特殊な方法によつていたので **Photo 26** の如く中空の大きな粒子のもので粉體として面白く特別な用途の開けることが期待される。

尙、シリカ粉末と同様な粉材に含水珪酸カルシウムがある。 *Silene E F* (Columbia Chem.) としてゴム用に用いられている。これも約100m μ の超微粉體である。(**Photo 27**)

9. 酸化チタン TiO₂

高級白色顔料、人絹艶消劑、製紙充填劑として近年需要量の増加しつつある白色粉材である。この他最近注目されている金屬チタンの原料として重要であるので本邦に於ても従來の工場(栃木化學、宇部チタン)の他に増産計畫により建設中のものも多い。

製法には種々あるが、硫酸法ではイルミナイトを硫酸で抽出し鐵分と分離後加水分解してチタン酸とし沈澱し焙焼脱水して製造する。チタン白はその結晶形 (anatase, rutile 等) により陰蔽力、着色力、屈折率が異なるので、分解及び焙焼條件が問題である。

粒子径は人絹用 100~500m μ 、顔料としては更に細かいものが必要である。球形粒子である。(一例 **Photo 28**)

10. そ の 他

船底塗料には防汚顔料として亞酸化銅が多く用いられている。優秀品は銅の電着酸化法により製造される。 **Photo 29** (日進化學) の如く約500m μ の正方六面體結晶である。大きさは大して問題ではないが、不純物により品質の悪いものは結晶形がくずれている。

電子放出をよくするために真空管のタングステン-フィラメントに塗る Ba-Sr-Ca の炭酸鹽

は組成により形態及び大きさを異にするもので（一例 Photo 30, 31）、その品質との関係は興味ある問題である。

線引き等に用いる耐熱減摩剤（*Aquadag, Graphosol* 等）はグラファイトを水に分散したものである。グラファイトは Photo 32 の如く扁平であるが不規則な形のものが多い。

戦後大工業となつたポリ塩化ビニル又は塩化ビニリデン等もその品質及び加工性と関連して製品粉材の大きさ、粒度分布及び形が重要である。形によつてある程度その重合方法も見當がつく。外國品 *Geon, Ultron, Vinylite, Westlit* (Photo 33~35) 及び本邦製品數種（一例 Photo 36）について寫眞を撮つたが詳細は他の機会に譲る。

合成繊維の染色に重要性を帯びてきた所謂 Pigment Resin Printing に用いられる有機顔料 *Sherdye* 等の寫眞¹³⁾に就いては略しておく。

この他電子顕微鏡の應用が望まれるものに石油工業用粉材、珪酸鹽工業基礎粉材、電池電極粉材、螢光粉材、觸媒及び吸着劑、寫眞乳劑等がある。

11. 綜 合 考 察

以上通覽するにカーボンブラックや亞鉛華の如く乾式燃焼法によるものは別として、多くの工業粉材は天然の礦物をそのまま又は適當な化學處理をして得られることが解る。そして

反應→熟成→分別→沈澱→濾過→洗滌→乾燥→粉碎（二次）

の工程を経て製品粉材となる。従つて化學機械の進歩により各工程が改良され製品粉材の品質も均一となると思われる。分別に際して氣相法ではコツトレル又はサイクロンが従來用いられていたが最近は音響分離が行われ始めた。液相に於ては水簸の代りにサイクロンが用いられるようになり本邦でも目下試験中である。沈澱はドルシツクナーが一番進歩した方法である。濾過はフィルタープレスが多く用いられているが、次第にオリバーに代りづゝある。乾燥は従來費用の點から天日乾燥が多かつたが、トンネル窯又はロータリキルンに代るべきもので赤外乾燥も實驗室的に試験されている。粉碎も空氣粉碎器やゼット粉碎器等の新しい方法が試みられるようになった。

多くの電子顕微鏡寫眞を觀察していると粉材とするための粉碎（二次）は製品の見かけの粒度を決定するもので、それは多くの場合基本粒子の二次的な聚合體であることが多い。時には造粒工程により使用し易い飛散し難い大きな粒狀製品とすることもある。しかし基本粒子—それは美しい圓、四角、六角等の結晶形を示すが—の大きさを決定するものは反應と熟成の工程であつて、反應條件が大きさ及び形態を支配するし、熟成は粒度の均一化に役立ち、そのときの沈澱の大きさが最後の製品まで持來らされる。但し煇焼の工程が入ると異なり、結晶の發達又はセメンテーションによる集塊が起る。そして二次的な結合は單に凝集力（コロイド粒子間の van der Waals 力）によるものであるから使用に際しては多くの場合基本粒子の状態で作用すると考えられる。

例えば製紙用, 塗料用のように溶液とする場合には、電位に基く靜電氣的な力により個々の基本粒子に分散する。又ゴム中に配合される場合ですら個々によく分散することは著者等が電子顯微鏡寫眞により實證した處である。

又、タルク、クレー等の天然岩石の粉碎粉體は多くは不規則の形であるが、中には規則性の結晶の見えるものがある。これは岩石の成分礦物の結晶形が現われているのである。礦物結晶の大きさを決定するのは岩石の成因である。又、單一結晶も粉碎により細くなるが、そのときの粉砕力は聚合體を粗結晶に分碎するに比べて甚だ大きい。従つて微細な粉材を得るためには原料岩石の選定が重要である。粘土礦物は自然の風化により單一礦物結晶粗粒子にまで分碎されたものである。

天然品は廉價であるが、これに對し人造品は反應條件を支配することにより思うまゝの結晶が得られる特長がある。最近「合成礦物」—例えば合成雲母—の研究が盛んになり、その他無機物の「合成」の言葉が用いられた。又、單一結晶は明らかに新しい概念では巨大分子である。その意味で人造の超微粉體は「合成無機高分子」と云える。著者等は金コロイドに於て(111)面の一方方向のみに發達した薄片結晶を得た。又、層狀結晶の格子間に有機分子を入れた有機ベントナイトの研究がアメリカで盛んであるが、特殊の粉材としてその發展性が期待される。

粉體の研究には合成實驗と共に、その性質に關してX線廻折や電子廻折による結晶學的研究、加熱減量や示差熱解析による相變化(分解, 轉移, 化合)の研究、流動學的研究(粘性, 可塑性, 溶媒和)及び電氣的や光學的性質の研究等が必要である。又吸着の問題は表面處理粉材の基礎的知識を與える。特に真空管用のCa-Sr-Ba三元系の炭酸鹽や燐光體の二元系鹽類又は混合粉體の研究には電子顯微廻折法(microdiffraction)が今後の有効な研究手段であると思う。こゝでは主として粉材の大きさ, 形態に關して電子顯微鏡による形態學的觀察結果を述べ、その製法と關連して二, 三の考えを述べた。個々の詳しいことは別に報告する。

甚だ雜然として且つ又かたよつた記述となつたことをお詫びする。しかし從來單に「粉」として小さい粒と考えられていたものもコロイドダイメンジョンの夫々美しい結晶粒子よりなり、大きさと形態が製品の性質に與える影響も多いことが解れば幸いである。

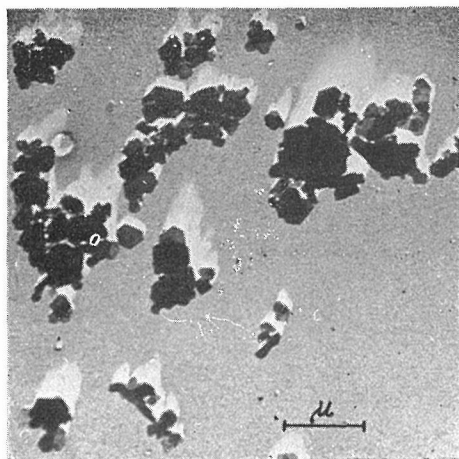
尚、こゝに載せた電子顯微鏡寫眞はすべて筆者研究室の荒川正文、植田夏、瀧山一善、藤田寅雄の諸君がSM-T4型(40KV)電子顯微鏡で撮つたものである。その勞に感謝する。(1952, 7, 18. 化學研究所第61回常會にて講演)

- (1) 電子顯微鏡による窯業原料の形態學的研究に關しては
河島千尋: 電子顯微鏡, 2, (1951) 9. 窯業原料, 第2集, 298頁, 昭24(1949) 學術圖書. 參照.
- (2) J. M. Huber Co.: "Kaolin Clays and their Industrial Uses" (1949).
- (3) 水渡英二, 柴沼宏: 未發表.
- (4) India Rubber World: "Compounding Ingredients for Rubber" (1947).

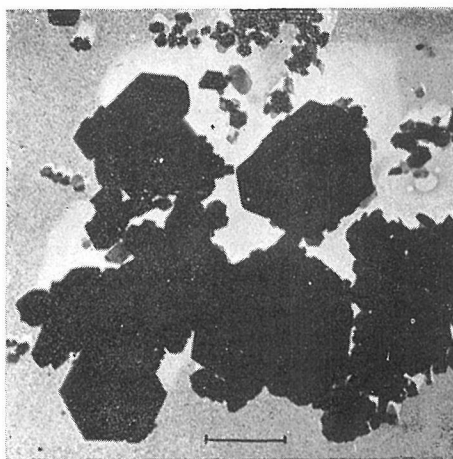
- (5) *Columbia Colloidal Carbons*, 2 (1940) 5. 金子秀譯: 日本ゴム協會誌, 14 (1941) 635.
H. Heering, J. von Gizycki, A. Kirseck: *Kautschuk*, 17 (1941) 55. 杉野健治譯: 日本ゴム協會誌, 15 (1942) 221.
- (6) 只野文哉: 日立評論集, 1 (1948) 2.
- (7) 高木理逸: 機械試報告, 4 (1950) 107.
- (8) 水渡英二: 最新の化學とその應用, 3 (1951) 80 參照.
- (9) 水渡英二, 瀧山一善: 日本學士院紀要, 28 (1952) 133.
- (10) 電子顯微鏡的研究に關しては
水渡英二, 荒川正文, 長谷川博: 電顯綜合委員會報告, 53-C-1 (1951) ゴム協會誌 26 (1953) 印刷中.
- (11) 水渡英二: 化研講演集, 18 (1949) 115 參照.
- (12) S. S. Kistler.: *U. S. Patent*, 2, 093, 454. (1937).
P. v. Hauser: *Ditto*, 2, 114, 123 (1938).
S. S. Kistler: *Ditto*, 2, 249, 767 (1941).
J. F. Hazel: *Ditto*, 2, 561, 304 (1941).
- (13) 水渡英二, 植田夏: 電顯委員會報告, 58-C-2 (1951).
- (14) 水渡英二, 荒川正文: 日本學士院紀要, 28 (1952) 48.
- (15) 水渡英二, 植田夏: 電顯綜合委員會報告, 57-C-1 (1951). 科學, 21 (1951) 598.

(昭和27年9月26日受理)

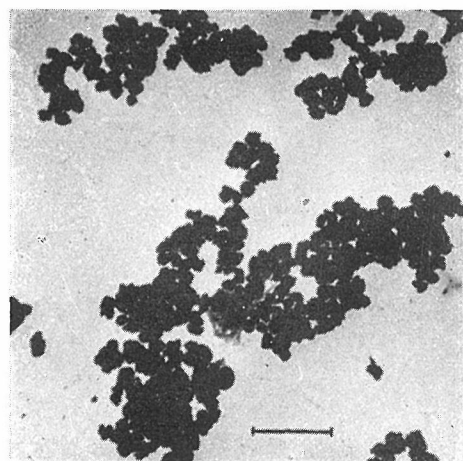
Electron micrographs of various powders (1~6)



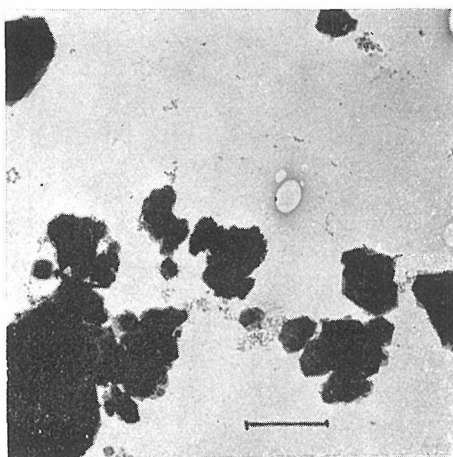
(1) "Ibusuki" Kaolin (Shimadu region)
(Cr shadowing, $\times 10,000$).



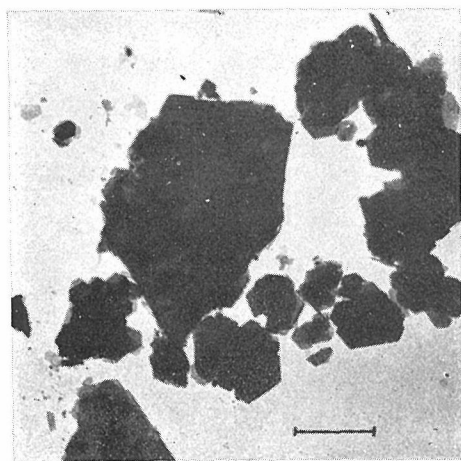
(2) "Ibusuki" Kaolin (Kotani region)
(Cr shadowing, $\times 10,000$).



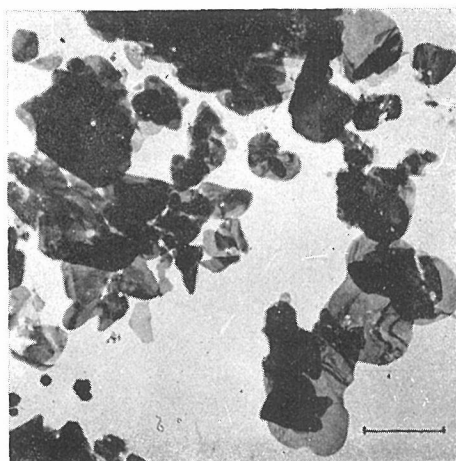
(3) "Ochiai" clay (Gifu)
($\times 10,000$).



(4) Burgers Pigment #30 (U.S.A.)
($\times 10,000$).

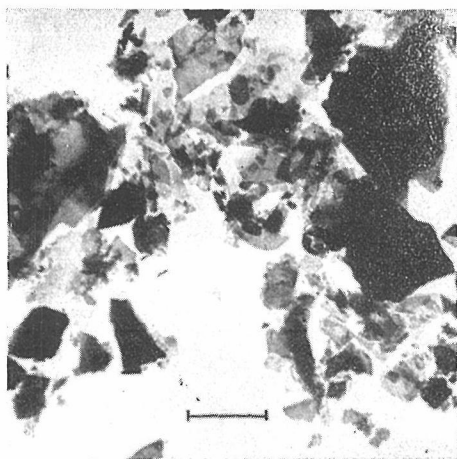


(5) Southern clay #33 (U.S.A.)
($\times 10,000$)

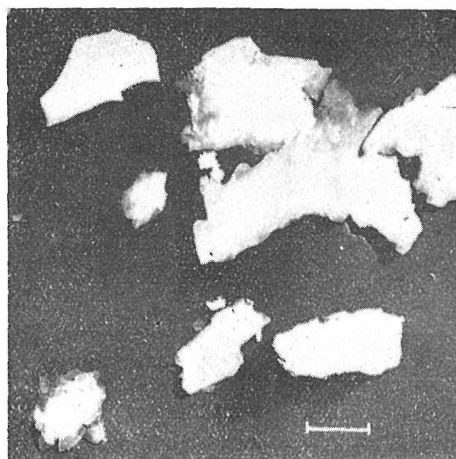


(6) Sericite
($\times 10,000$)

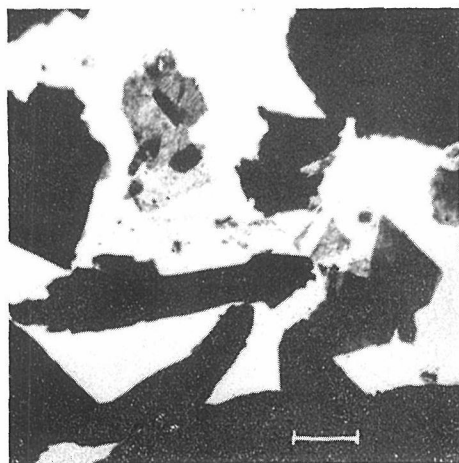
Electron micrographs of various powders (7~12)



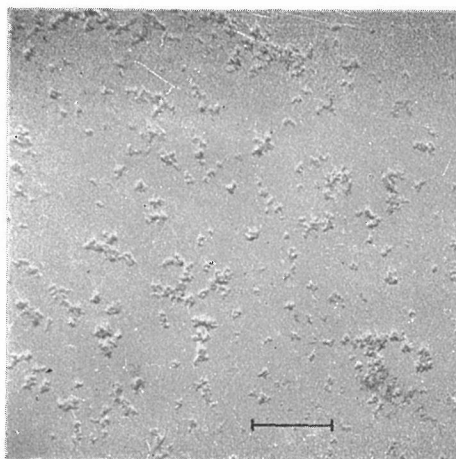
(7) Agalmatolite, water ground (Okayama)
($\times 8,000$)



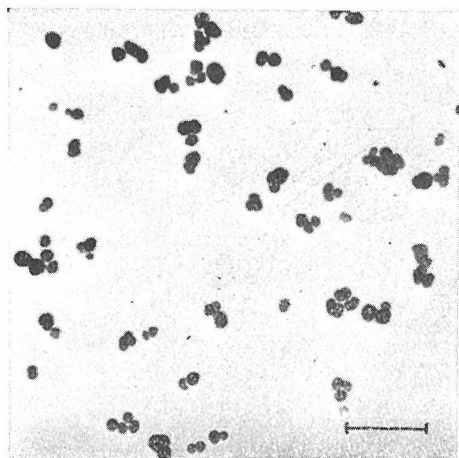
(8) Agalmatolite, water ground (Kagoshima)
(Cr shadowing, negative, $\times 8,000$)



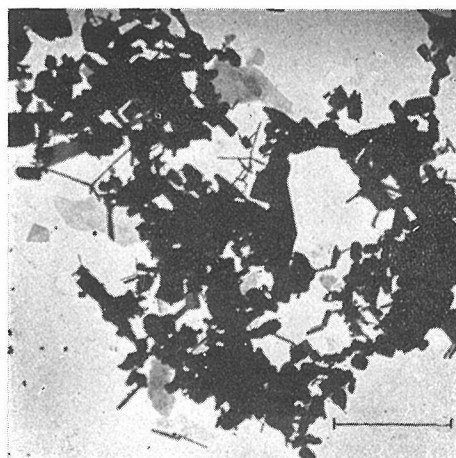
(9) Talc, dry ground (Korea)
($\times 8,000$)



(10) Channel carbon black ("Mitsubishi kasei")
(Cr shadowing, $\times 10,000$)

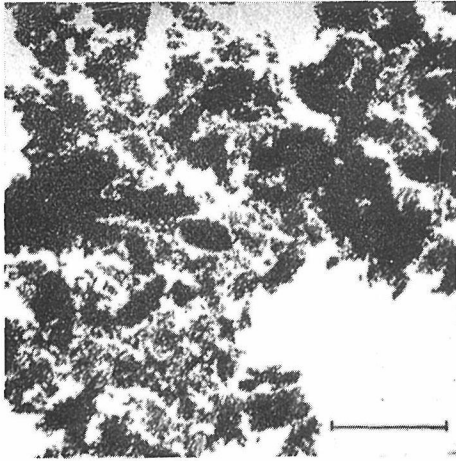


(11) Thermal carbon black ("Miike gosei")
($\times 10,000$)

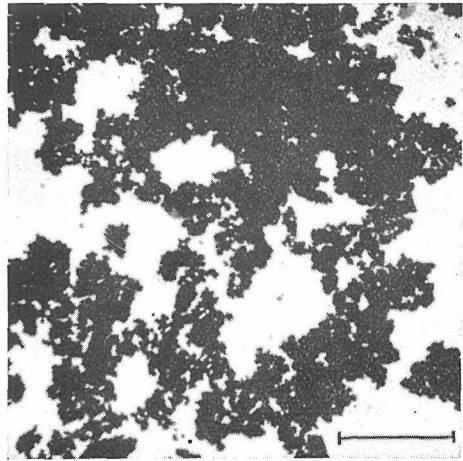


(12) Zinc oxide (dry method)
($\times 10,000$)

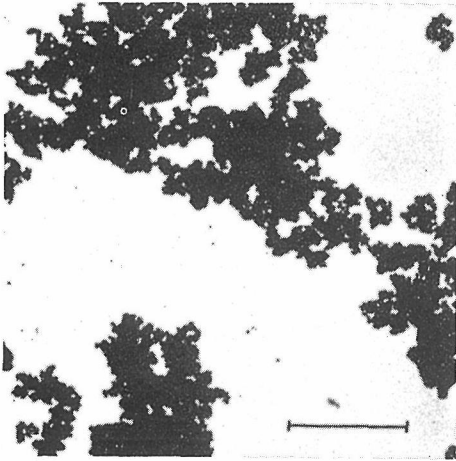
Electron micrographs of various powders (13~18)



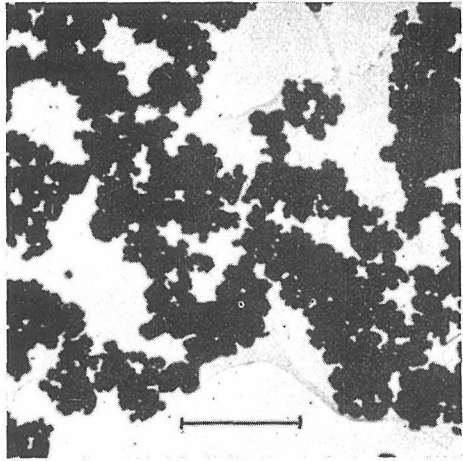
(13) Zinc oxide (wet method)
($\times 15,000$)



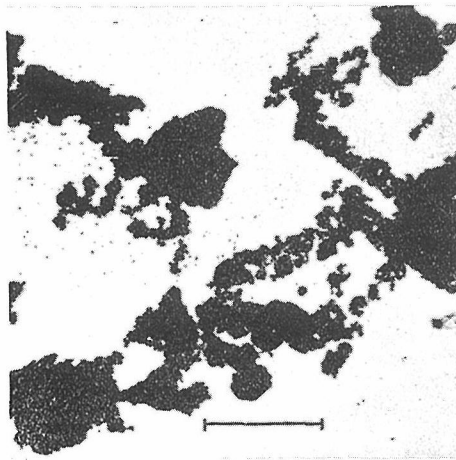
(14) Barium sulfate (paste)
($\times 15,000$)



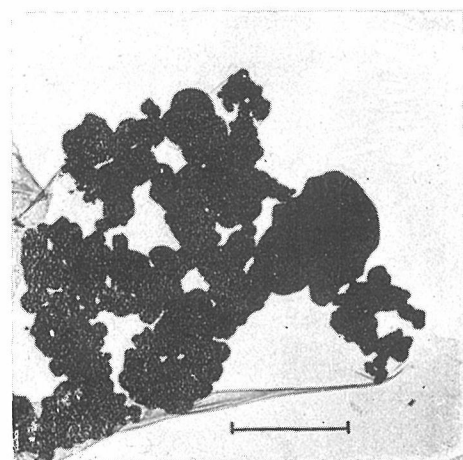
(15) Barium sulfate (powder)
($\times 15,000$)



(16) Barium sulfate, for Röntgen
($\times 15,000$)

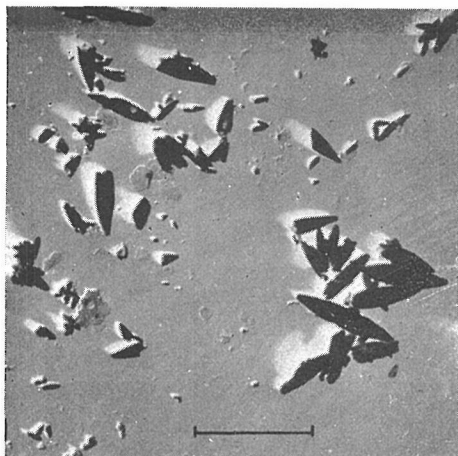


(17) Lithopone (before calcination)
($\times 15,000$)

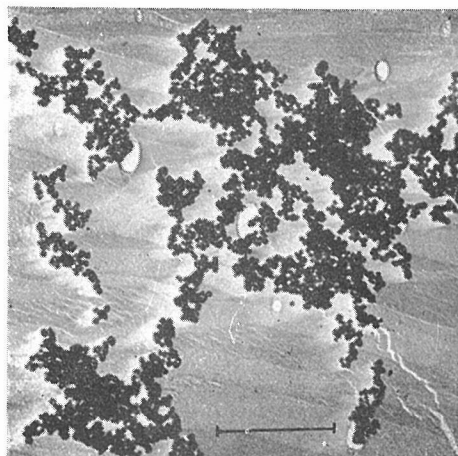


(18) Lithopone (after calcination)
($\times 15,000$)

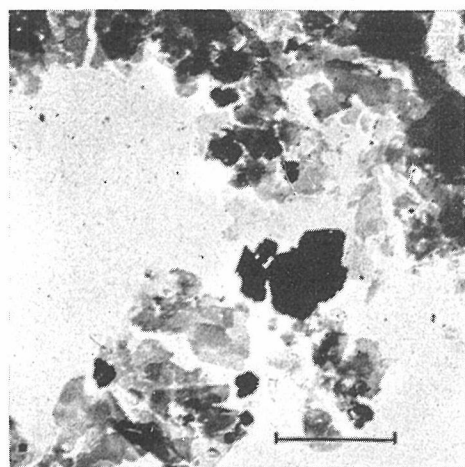
Electron micrographs of various powders (19~24)



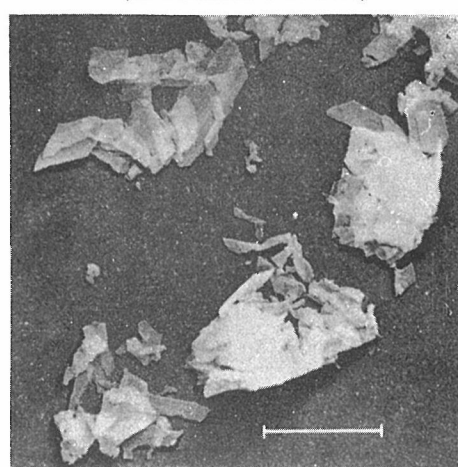
(19) Calcium carbonate, precipitated
(Shiraishi's "Red Ball")
(Cr shadowing, $\times 5,000$)



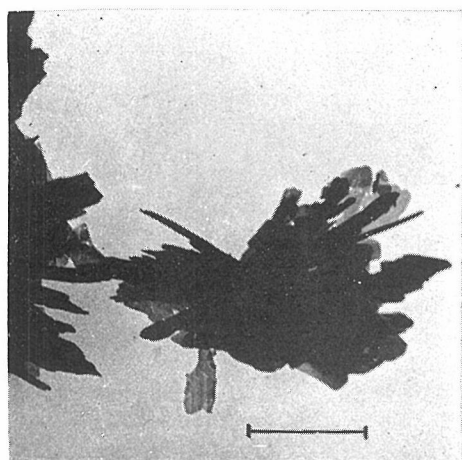
(20) Calcium carbonate, ultrafine
(Shiraishi's "Hakuenka")
(Cr shadowing, $\times 20,000$)



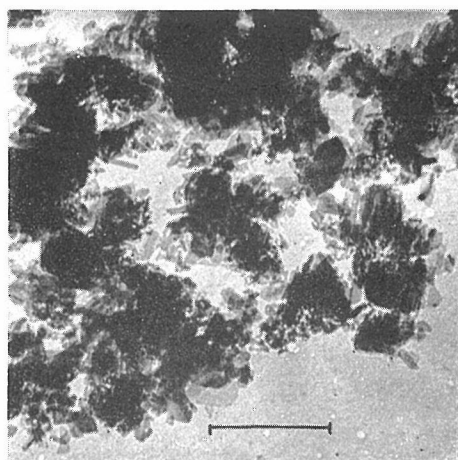
(21) Basic magnesium carbonate
(Taiyo's "Kamome")
($\times 15,000$)



(22) Basic magnesium carbonate
(Kimura's "Special Earth")
(Cr shadowing, negative, $\times 15,000$)

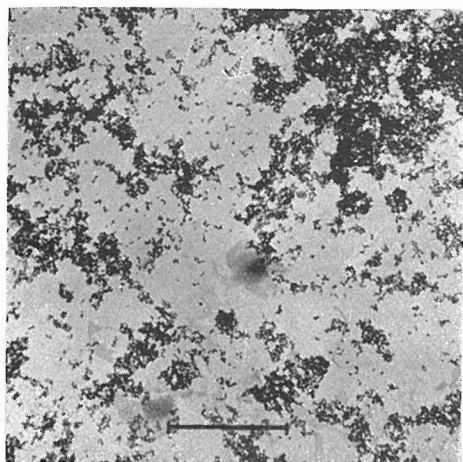


(23) Basic magnesium carbonate
(Kimura's "World") ($\times 15,000$)



(24) Basic magnesium carbonate
(Tokuyama's "T.T") ($\times 15,000$)

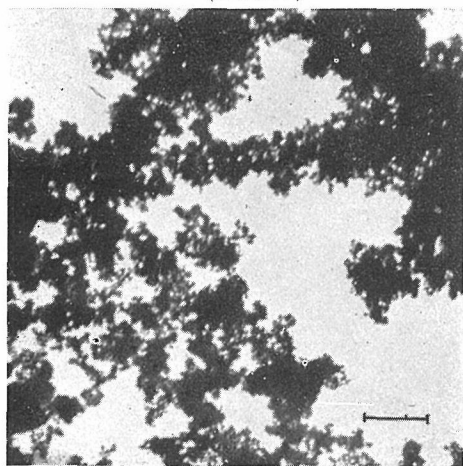
Electron micrographs of various powders (25~30)



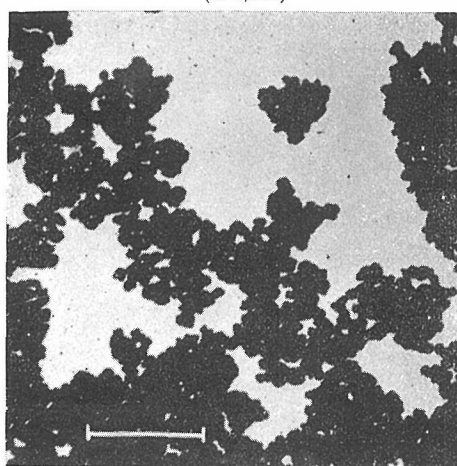
(25) Silica, "Hi-Sil"
($\times 15,000$)



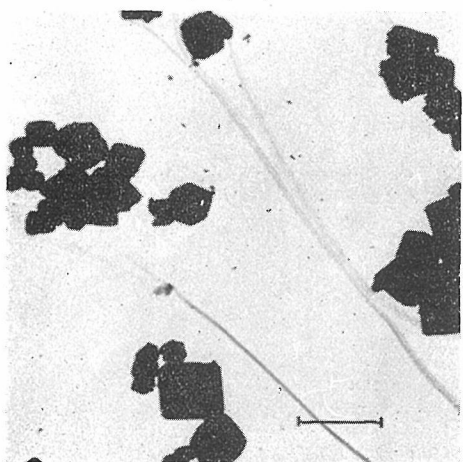
(26) Silica, "Nisl-F"
($\times 4,000$)



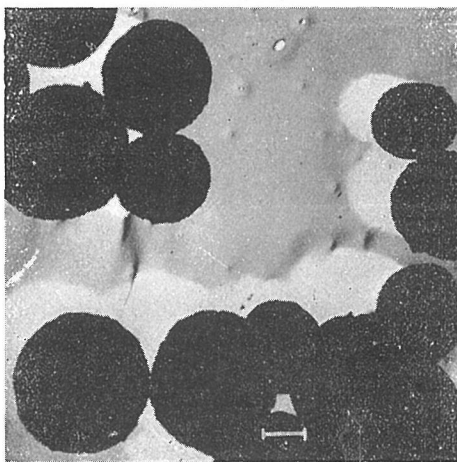
(27) Calcium silicate, hydrated
($\times 8,000$)



(28) Titanium oxide
($\times 15,000$)

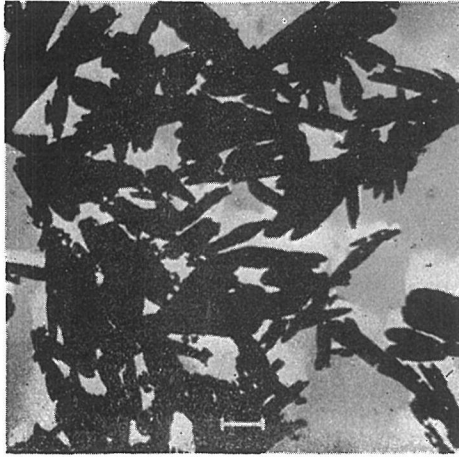


(29) Cuprous oxide
($\times 10,000$)

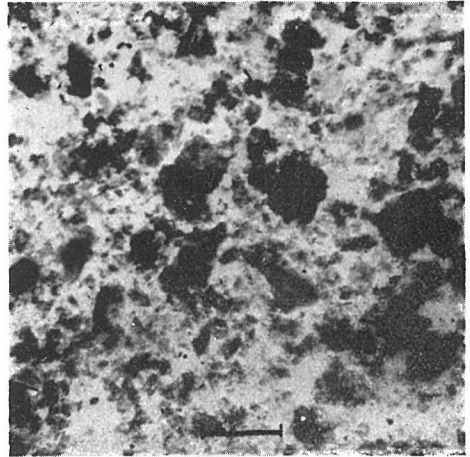


(30) Ca-Ba-Sr carbonate
(Cr shadowing, $\times 5,000$)

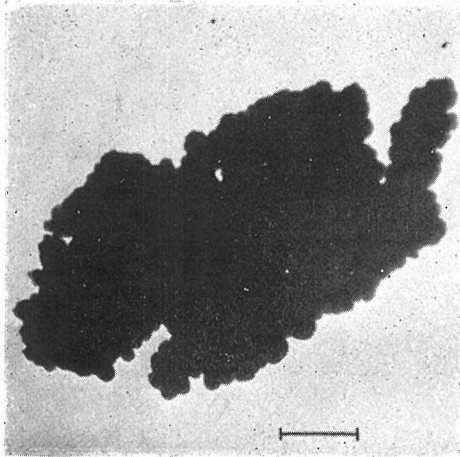
Electron micrographs of various powders (31~36)



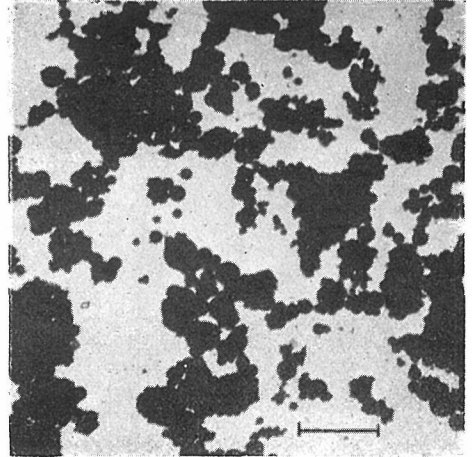
(31) Ca-Ba-Sr carbonate
(Cr shadowing, $\times 5,000$)



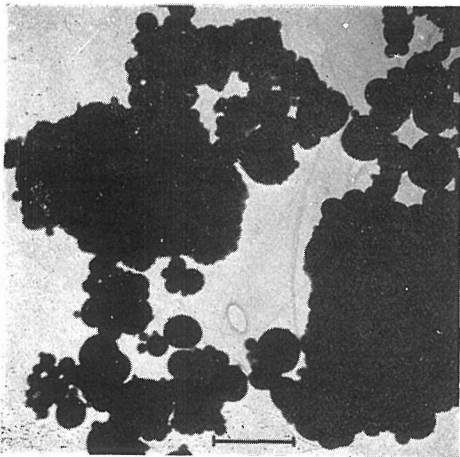
(32) Graphite
($\times 10,000$)



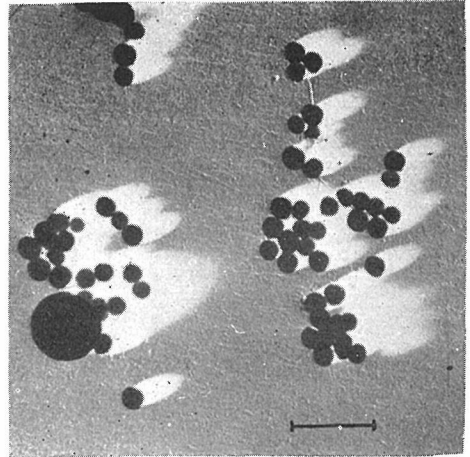
(33) Polyvinyl chloride, "Vinylite V.Y.N.W."
($\times 10,000$)



(34) Polyvinyl chloride, "Westlit-K"
($\times 10,000$)



(35) Polyvinyl chloride, "Geon 121"
($\times 10,000$)



(36) Polyvinyl chloride (Kaneka)
(Cr shadowing $\times 10,000$)