

研究論文

密閉粉体層への液浸透に伴う圧力上昇を利用した粉体の濡れ性評価技術の開発 —粉体層充填方法並びに比表面積算出方法の影響—

森 隆昌^{1*}, 大野 奎太², 鈴木 拓海², 佐藤根 大士³, 椿 淳一郎⁴

¹法政大学生命科学部環境応用化学科, 〒184-8584 小金井市梶野町3-7-2.

²法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻, 〒184-8584 小金井市梶野町3-7-2.

³兵庫県立大学大学院工学研究科化学工学専攻, 〒671-2280 姫路市垂守2167.

⁴名古屋産業科学研究所研究部, 〒460-0008 名古屋市中区栄2-10-19.

Development of a Powder Wettability Evaluation Technique by Analyzing the Increase in Internal Pressure due to Capillary Suction of Closed Powder Bed -Effect of Powder-bed-preparation Method and Powder Surface Area Estimation Method-

Takamasa MORI^{1*}, Keita OHNO², Takumi SUZUKI², Hiroshi SATONE³ and JunIchiro TSUBAKI⁴

¹Dept. Chemical Science and Technology, Hosei University, 3-7-2 Kajino-cho, Koganei 184-8584, Japan.

²Major in Applied Chemistry, Graduate School of Hosei University, 3-7-2 Kajino-cho, Koganei 184-8584, Japan.

³Dept. Chemical Engineering and Material Science, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji 671-2280, Japan.

⁴Nagoya Industrial Science Research Institute, 2-10-19 Sakae, Nagoya 460-0008, Japan.

Received July 7, 2020; Revised August 21, 2020; Accepted August 26, 2020

ABSTRACT

Evaluation of powder wettability is important to prepare well dispersed slurries. Therefore, in this study, a technique for evaluating powder wettability was developed to analyze the increase in the internal pressure of a closed powder bed due to capillary suction to determine the contact angle of the powder. The effect of the powder-bed-preparation method and powder surface area estimation method on the determined value of the contact angle was discussed. We demonstrated that the improved air permeation test proposed in this research can accurately determine the powder surface area, resulting in a faithful determination of the contact angle of the powder. It was also shown that compression under the shearing method could result in a denser and more homogeneous powder bed when compared to the conventional tapping method, indicating high reproducibility for estimating the contact angle.

KEY WORDS

powder wettability, contact angle, powder bed, capillary suction, compression under shearing

1 緒 言

粉体の濡れ性は、溶媒中の粒子分散・凝集状態を制御する上で極めて重要な指標である。一般に濡れ性は接触角という物理値で表される。濡れ性の評価方法として様々な方法があるが^[1-3]、平滑な面を持つバルク体では、液滴をバルク体表面に滴下したときの液滴の形状から接触角を求めるという画像法によって比較的容易に測定できる。しかしながら、この画像法を粒子状物質に適用することは困難である。粒子を成形しバルク体を作製した後に液滴を滴下することも試みられているが、滴下した液が粉体層に浸透していくため接触角を求

めることは難しい^[4]。

そこで粒子状物質の濡れ性評価では、評価対象粒子の充填層を作製し、その充填層に評価対象液を含浸させるという方法が使われており^[1-3]、評価装置も市販されている。しかしながら、充填層への液含浸を利用した濡れ性評価では、いくつかの論文^[4-5]、技術資料^[6]、特許^[7-8]において、実験方法及び得られた実験結果の解析方法に以下に示すような問題点が含まれている。まず、これらの報告ではいずれも、粉体層への液の浸透に伴う重量変化を測定する（以後、浸透重量法とする）ようになっているが、使用されている装置は鉛直方向に液を含浸させる装置であるにもかかわらず、そのデータの解析にはウォッシュバーンの式として以下の式が用いられている。

* Corresponding author, E-mail: tmori@hosei.ac.jp

$$\pi dy \cos\theta = 8\pi\mu\beta^2 \frac{dh}{dt} h \quad (1)$$

$$W^2 = \frac{(Sep)^2 dy \cos\theta}{4\mu} t \quad (2)$$

ここで d は粉体層中の細孔を毛細管に見立てた場合の毛細管直径 [m], γ は液の表面張力 [N·m⁻¹], θ は接觸角 [°], μ は液粘度 [Pa·s], β は毛細管の屈曲率 [-], h は液の浸透距離 [m], t は液が浸透し始めてからの時間 [s], W は浸透した液の質量 [kg], S は粉体層の断面積 [m²], ε は粉体層の空隙率 [-], ρ は液の密度 [kg·m⁻³] である。

しかしウオッシュバーンの論文⁹⁾にも明示されているように、(1)式は水平方向の液の浸透における力の釣り合いを表す式である。鉛直方向への液浸透時の力の釣り合いで、水平方向への液浸透時にはなかった液の自重を考慮しなければならない^{9,10)}。したがって、水平方向への液浸透挙動を表す(1)式を変形した(2)式を、鉛直方向の液浸透の解析に適用することはできない。鉛直方向の液浸透圧を解析するにあたり、自重を考慮した場合としなかった場合を比較した結果を見てもこの点は大きな問題であるといえる¹¹⁾。

また、後述するように、液面が粉体層内を上昇している時のデータからは前進接觸角が求まるのであり、液面が静止した平衡時の接觸角（以後、平衡時の接觸角を単に接觸角とし、前進接觸角と区別する）とは異なる。前進接觸角は液の浸透速度に伴って変化し、接觸角とも異なる値となるにもかかわらず、これを定数として解析している点も問題である。したがって、鉛直方向への液浸透を利用した濡れ性評価では、(1)吸い上がった液の自重を入れた運動方程式でデータを解析すること、(2)液面が上昇している間は、前進接觸角を測定しており、液面の上昇速度によってその値が変化することを考慮してデータを解析することが必要である^{12,13)}。

一方で、微粉の粉体層の場合、粉体層内の空隙の毛管力は大きく、大気圧下で平衡に達するまで試験を行うためには、数m以上の高さの粉体層が必要になることもある。したがって、解析方法が妥当であっても、大気圧下での液浸透によって接觸角を求める場合、微粉の接觸角を求めるのは困難である。加圧下で充填層に液が浸透しなくなる圧力を測定し、その値から接觸角を求める方法もあるが^{14,15)}、この方法では釣り合った状態の、すなわち平衡時の接觸角しか求めることができず、前述のように前進接觸角までを求ることはできない。

このような問題に対して、Depaloら¹²⁾のように、密閉粉体層の中を鉛直方向に液が含浸する過程において、粉体層中の空気の圧力変化を測定することで接觸角を求めている例がある。この論文では、粉体層への液の浸透現象を重量で測定するのではなく、液の上昇に伴い粉体層及び上部の空間が圧縮されたことによって上昇する空気の圧力を測定し、以下の鉛直方向の浸透現象を表す(3)式を用いて解析している。

$$\pi dy \cos\theta = \frac{\pi d^2}{4} \rho gh + 8\pi\mu\beta^2 \frac{dh}{dt} h \quad (3)$$

この式には浸透した液の自重が考慮されており、また、液の上昇に伴い粉体層内の空気の圧力が上昇するため、上述した

大気圧下での実験とは異なり、数mもの高さの粉体層がなくても平衡時の接觸角を求めることができる。

しかしながら Depalo らの報告では、(1) 直径 12.5 mm の円筒状セルに最大で粒子径 500 μm の粒子を充填して測定をしており、壁の影響が無視できない条件での測定結果を含んでいること、(2) Hapgood らの論文¹⁰⁾を参考に粉体層の充填率を求めていているが、この論文は造粒操作を対象としたもので、不均質な粉体層を想定しており、濡れ性評価に必要な均質な粉体層とは異なることが問題である。実際に論文中には、実験初期に粉体層の下部、すなわち含浸する液に浸っている側から気泡が出ることがあると記述されているが、これは粉体層が均質ではないために起こることであり、そもそもこのような粉体層は濡れ性評価には適していないため、測定結果の信頼性には疑問が残る。またこのような粉体層の不均一性に起因する測定上のバラツキを抑えるために、装置本体に比較的大きな空気溜めを接続しており、装置サイズが大きくなることや測定感度が低くなることなどが新たな問題として懸念される。

そこで本報では、粉体層への液浸透に伴う圧力上昇を利用して接觸角を求める技術において、粉体層の作製方法を工夫することで、従来法の問題点を克服し、信頼性の高い粉体の濡れ性評価技術を確立することを目的とする。

さらに、粉体層への液浸透に伴う圧力上昇から粉体の濡れ性の指標である接觸角を算出するためには、後述するように、粉体の比表面積の値が必要となる。代表的な粉体の比表面積測定方法としては、BET 法¹⁷⁾があげられるが、この方法では粉体の微細孔までを含んだ比表面積が求められるため、本論文で扱う粒子間隙を流体が流れる現象を解析するために用いることは適切ではない。これまでの研究では、粒子径から算出した比表面積を用いる^{4,13)}、あるいは、空気透過法¹⁸⁾により測定した比表面積を用いる⁵⁾、といった方法がとられているが、従来の空気透過法による比表面積測定装置では簡便に測定できないため、粒子径から算出した比表面積を用いる場合が多かった。粒子径から比表面積を算出するには比表面積形状係数の値が必要であるが、あらゆる粒子に対してこの値を正確に求めることは困難であり、現実的には粒子を球と仮定した値が使用されている。そのため、粒子径から求めた比表面積の値で接觸角がどの程度正確に求められるのかは十分検証されていない。

そこで、本報では、濡れ性評価に使用する粉体層そのものの比表面積を簡便に測定できる手法を提案するとともに、接觸角算出に使用する粉体層の比表面積決定方法が接觸角の値に及ぼす影響についても検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 充填方法の影響

2.1.1 実験試料

試料粉体にはアルミナ（昭和電工株式会社、丸み状アルミナ AS-50、平均粒子径 9 μm）、炭酸カルシウム（JIS 試験用粉体 1（16 種、重質炭酸カルシウム）、平均粒子径 6 μm）を

使用した。これらの粉体はシリカゲルが入ったデシケーター内で24時間以上保管したものを使用した。粉体層に浸透させる液はイオン交換水とした。

2.1.2 試料充填方法

粉体層を作製する方法として、従来の評価装置で使用されているタッピング、及び、新しい方法として、剪断・圧密による充填^{19,20)}を行った。タッピングは、Fig. 1に示す濡れ性評価装置のセル内（セルサイズ：直径10 mm、深さ10 mm）に試料粉体を自然充填した後、セルを高さ約1 cmのところから100もしくは300回、自由落下させて試料粉体を充填した。

剪断・圧密による充填では、Fig. 1に示すように、粉体をセルに自然充填した後に、剪断・圧密装置にセットした。粉体層上面のピストンに0.2もしくは0.4 MPaの圧力がかかるようにおもりを取り付け、その状態でピストンを左右にひねることで粉体層に剪断を加えた。剪断を加えた後に粉体層高さが低くなかった、すなわち、ピストンの位置が低下した場合は、新たに粉体を追加で充填し、同様に剪断・圧密した。この操作を、ピストンをひねってもピストンの位置が低下しなくなるまで繰り返した。剪断によって粒子の再配列を促すことができるため、タッピングよりも均質な充填層になることが期待される^{19,20)}。再現性をみるために実験は各条件で5回ずつ測定を行った。

2.1.3 濡れ性評価

濡れ性評価装置の概要をFig. 2に示す。2.1.2で作製した粉体層をFig. 2に示した装置にセットした。この時、粉体層底部にはあらかじめイオン交換水に付け十分に水切りをしたフィルター（ADVANTEC製、ガラス濾紙GC-50、保持粒子径0.5 μm、厚さ0.19 mm）を設置した。その下に、蓋を設置しクランプで固定した。この蓋には中央部に水に浸したキム

ワイプがつめてあり、粉体層をリザーバーに浸したときに液が粉体層内に浸透できるようになっている。このようにして設置した装置を、イオン交換水を満たしたリザーバータンクの中に浸した。イオン交換水が粉体層に浸透したことによる粉体層内部の空気の圧力上昇を圧力センサー（センシズ製、小型高精度圧力センサ HXV-500KP-02-V）でモニターした。測定した圧力変化を次節で示す理論に従い解析することで、粒子の接触角及び前進接触角を求めた。

2.2 粉体層の比表面積決定方法の影響

2.2.1 実験試料

次節に示す比表面積算出方法及び実験の妥当性を検証するために、材質、粒子径が異なる3種類の球形ガラスビーズ（ソーダ石灰ガラスビーズ GBL-40、平均粒子径40 μm、チタン・バリウム系ガラスビーズ GBM-20、平均粒子径20 μm、GBM-40、平均粒子径40 μm）を使用した。さらに、比表面積決定方法が濡れ性評価に及ぼす影響を検証するための実験では、アルミナ研磨剤（株式会社フジミインコーポレーテッド、WA#1500, 1200, 700, 500、平均粒子径8, 9.5, 17, 25 μm）

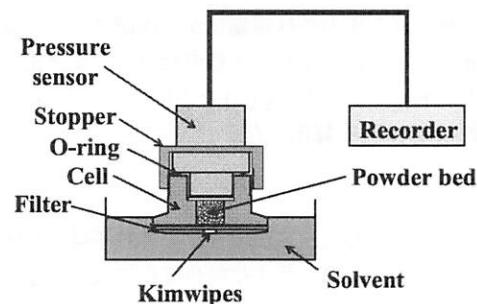


Fig. 2 Schematic of the apparatus for powder wettability measurement.

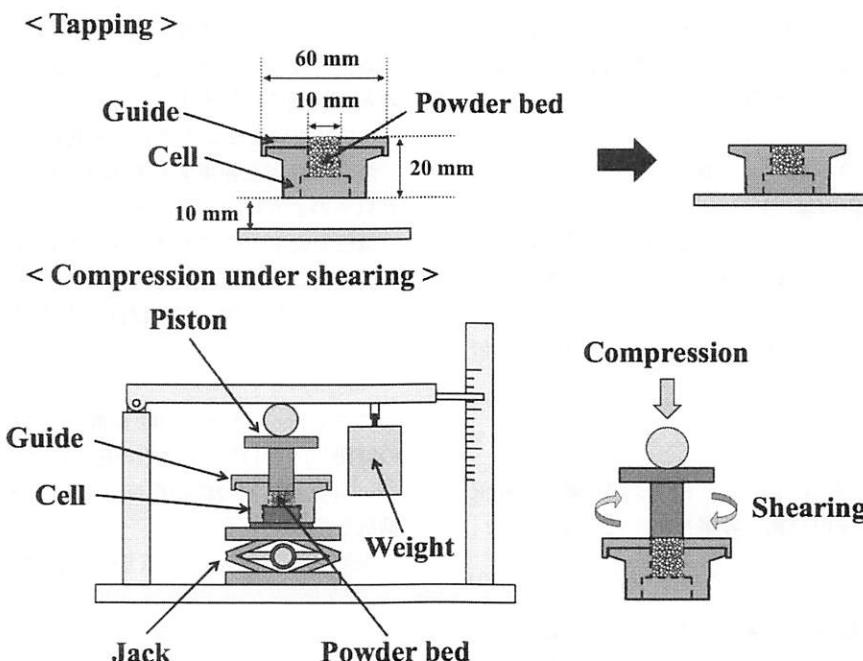


Fig. 1 Schematic illustration of powder filling methods.

及びグラファイト（伊藤黒鉛工業株式会社, SG-BH8, 平均粒子径 8 μm) を使用した。これらの粉体はシリカゲルが入ったデシケーター内で 24 時間以上保管したものを使用した。濡れ性評価に使用した溶媒は 2.1 と同様にイオン交換水である。

2.2.2 空気透過法による比表面積測定

濡れ性評価においては、次節で示すようにデータ解析の際に粉体の比表面積の値が必要となる。本報では以下のように粉体層の空気透過による比表面積測定を実施した。空気透過法についてはすでに報告されている方法¹⁸⁾であるが、本報では、濡れ性評価に用いる粉体層そのものを使って、より簡便に比表面積を求めることができるよう、以下のような手法、及び次節で示す解析方法を提案する。

実験に使用した装置の概要を Fig. 3 に示す。まず減圧ポンプでタンク内の圧力を大気圧から 10 kPa 程度減圧した。2.1.2 で示した圧密・剪断によって充填した粉体層を Fig. 3 に示す装置にセットした後に、バルブを開けた。この操作によって、圧力差により粉体層を通ってタンク内に空気が流入する。この時のタンク内の圧力の経時変化を圧力センサーにより測定した。測定はタンク内圧力がほぼ大気圧と等しくなるまで実施した。得られた圧力の経時変化から次節に示す理論に従い比表面積を算出した。また、比較のために、電気抵抗法²¹⁾で測定した公称メジアン径 D_p [m] を用いて、以下の(4)式²²⁾から比表面積 S_v [m^{-1}] を算出した。

$$S_v = \frac{6}{D_p} \quad (4)$$

空気透過法で実測した比表面積及び公称粒子径から求めた比表面積を用いて、次節で示す接触角算出方法で前進接触角及び接觸角を算出し、比較した。

2.2.3 濡れ性評価方法

2.2.2 で比表面積を測定した粉体層を Fig. 2 に示した装置にセットした。2.1.3 に示した手順で、粉体層への液含浸に伴う圧力変化を測定し、次節で示す理論に従い解析することで、粒子の接觸角及び前進接觸角を求めた。

3 理 論

3.1 濡れ性評価（接觸角の算出）

Fig. 4 に示す粉体層について、液含浸に伴う粉体層内の空気の圧力上昇から、粒子状物質の前進接觸角及び接觸角を算出する方法を以下に示す。

粉体層内の空隙は、次式で示す半径 r [m] の毛管の束に置き換えられる²³⁾。

$$r = \frac{2(1-\phi)}{\phi S_v} \quad (5)$$

粉体層内に液が鉛直方向に浸透するとき、この毛管内の媒液の運動は吸い上がった液の自重を考慮した次式で表される。

$$\pi r^2 \left(\rho g h + \frac{8\mu h^2}{r^2} + p \right) = 2\pi r \gamma \cos\theta + \pi r^2 (\rho g H + P) \quad (6)$$

ここで、 ρ [kg · m⁻³] は浸透する液の密度、 μ [Pa · s] は液の粘度、 h [m] は浸透した液面の高さ、 \dot{h} [m · s⁻¹] は液面の上昇速度、 γ [N · m⁻¹] は表面張力、 θ [°] は接觸角、 H [m] はリザーバー

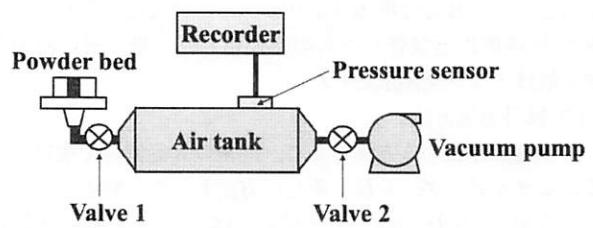


Fig. 3 Schematic of the apparatus for air permeability method.

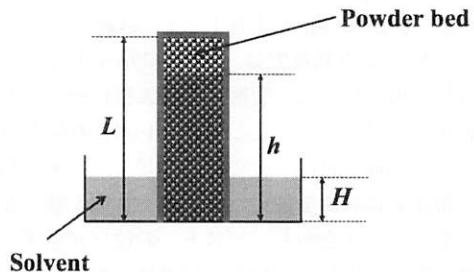


Fig. 4 Schematic illustration of liquid penetration for a closed powder bed.

の液深さを表している。

また粉体層内の空気についてボイルの法則から次式が成り立つ。

$$h = \frac{P - P_0}{\rho g} L \quad (7)$$

$$\dot{h} = \frac{PL}{\rho^2} \dot{P} \quad (8)$$

したがって(6)式の液面高さ及び液面上昇速度はセル内圧及びセル内圧上昇速度に置き換えることができ、整理すると以下の式を得る。

$$\cos\theta = \frac{r}{2\gamma} \left[\left(\rho g + \frac{8\mu PL}{r^2} \dot{P} \right) \frac{P - P_0}{\rho g} L + P - P_0 - \rho g H \right] \quad (9)$$

よって、液浸透に伴う圧力の上昇をモニターし、各時刻における圧力及び圧力上昇速度を上式に代入することで前進接觸角及び接觸角を算出することができる。

3.2 空気透過法による比表面積測定

濡れ性評価に使用する粉体層の比表面積は空気透過法により以下のように求めることができる。

減圧したタンクに粉体層を取り付け、バルブを開けると、圧力差によって粉体層を通ってタンクに空気が流入する。このとき、空気の流入速度は以下の式で表される。

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{P - P_0}{r_p + r_f} \quad (10)$$

ここで n [mol] は空気の物質量、 t [s] はバルブを開けてからの時間、 P [Pa] はタンク内の圧力、 P_0 [Pa] は大気圧、 r_p [Pa · s · mol⁻¹] は粉体層の流動抵抗、 r_f [Pa · s · mol⁻¹] は配管系の流動抵抗を示している。

空気が理想気体として取り扱えるとすると、次式が成り立つ。

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (11)$$

$$dp = \frac{RT}{V} dn \quad (12)$$

ここで $V [m^3]$ はタンク内容積、 $T [K]$ は空気の温度を示している。

(10), (12)式より、以下の(13)式を得る。

$$\frac{dp}{p-P} = -\frac{RT}{V(r_p+r_t)} dt \quad (13)$$

(13)式を境界条件 ($t=0, p=p_0$), ($t=t, p=p$) で積分すると、(14)式が得られる。

$$\ln \frac{p_0 - P}{p - P} = \frac{RT}{V(r_p+r_t)} t \quad (14)$$

したがって、時間 t と (14)式の左辺をプロットすると直線が得られ、その傾きからフィルターと粉体層の抵抗の和が求まる。あらかじめ粉体層なしのプランクテストを行い、フィルター抵抗 r_t を求めておくことで、粉体層のみの抵抗 r_p を求めることができる。

一方で、空隙率 $\varepsilon [-]$ 、高さ $L [m]$ の粉体層に圧力差 $\Delta P [Pa]$ で粘度 $\mu [Pa \cdot s]$ の流体を透過させたときの粉体の流速 $u [m \cdot s^{-1}]$ は以下の Kozeny-Carman の式²⁴⁾ で表される。

$$u = \frac{1}{kS_v^2\mu L} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \cdot \Delta P \quad (15)$$

ここで k は Kozeny 定数で多くの実験により $k = 5$ が適していることが実証されている²⁵⁾。

この式に本実験の空気透過法の条件を代入すると以下の(16)式が成り立つ。

$$-\frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{5S_v^2\mu L} \cdot \frac{(1-\phi)^3}{\phi^2} \cdot \frac{r_p}{r_p + r_t} (p - P) \quad (16)$$

ここで、 $q [m^3]$ はタンク内に取り込まれた空気量を、 $\phi [-]$ は粉体層の充填率を示している。

今回の実験条件では圧力は大気圧から最大でも 10 kPa 程度低いだけなので、空気の体積と物質量に関して近似的に次式が成り立つ。

$$dq = \frac{22.4T}{273} \times 10^{-3} dn \quad (17)$$

(16), (17)式より、以下の(18)式を得る。

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{273 \times 10^3}{22.4T} \cdot \frac{A(1-\phi)^3 \cdot \frac{r_p}{r_p + r_t} \cdot (p - P)}{5\phi^2 S_v^2 \mu L} \quad (18)$$

したがって、(10), (18)式から以下の(19)式を得ることができ、比表面積を算出できる。

$$S_v = \left\{ \frac{r_p A (1-\phi)^3}{0.112 \phi^2 \mu L} \cdot \frac{273}{T} \right\}^{1/2} \quad (19)$$

4 実験結果及び考察

4.1 粒子の濡れ性評価に及ぼす粉体充填方法の影響

Fig. 5 にはアルミナの、Fig. 6 には炭酸カルシウムの圧力の経時変化を示す。いずれのサンプルにおいても、液の含

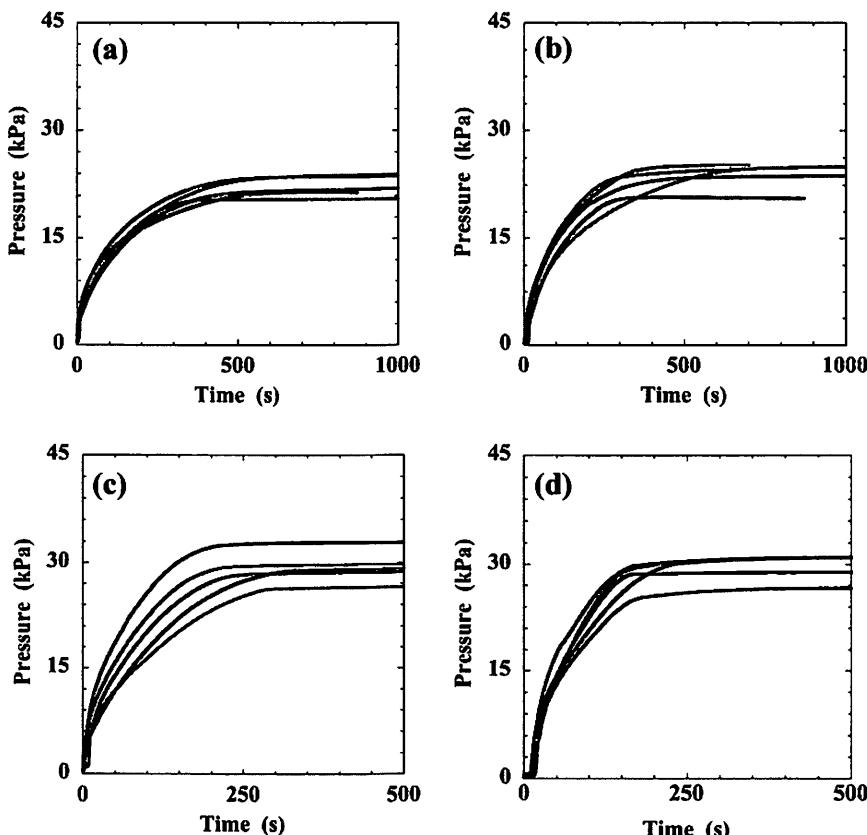


Fig. 5 Time changes of the pressure by liquid penetration for Al_2O_3 powder. Samples are tapping (a) $n = 100$, (b) $n = 300$, and compression under shearing (c) $p = 0.2$ MPa, (d) $p = 0.4$ MPa.

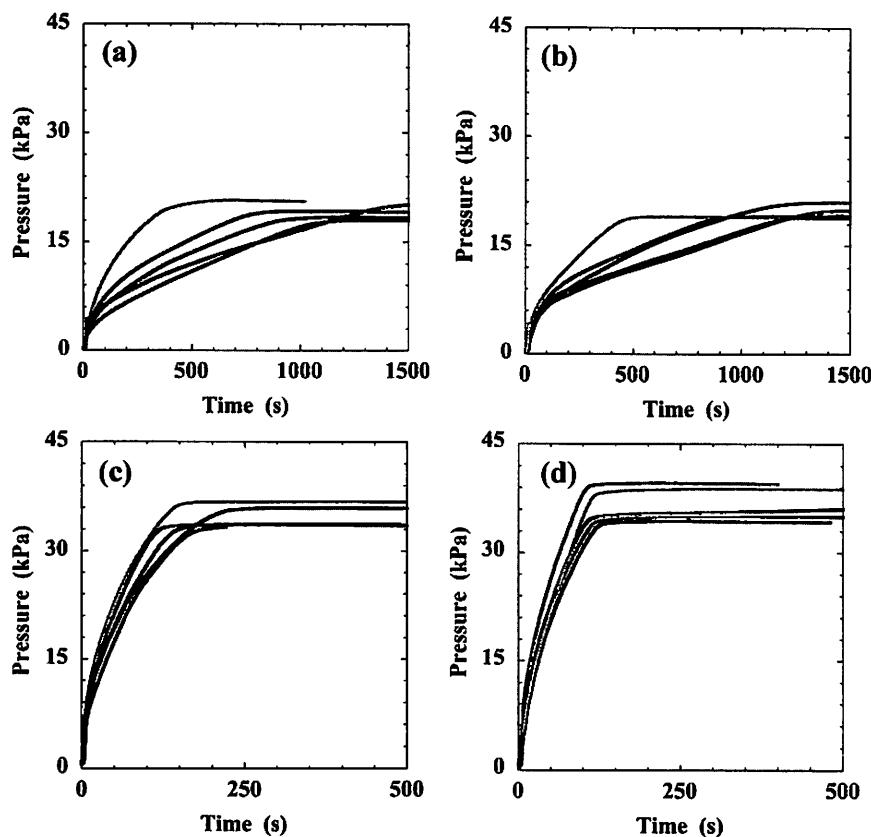


Fig. 6 Time changes of the pressure by liquid penetration for CaCO_3 powder. Samples are tapping (a) $n = 100$, (b) $n = 300$, and compression under shearing (c) $p = 0.2 \text{ MPa}$, (d) $p = 0.4 \text{ MPa}$.

浸に伴い圧力は上昇し、短いものでは 150 s 程度で、長いものでも 1000 s 程度で圧力がほぼ一定となっている。Figs. 7, 8 には Figs. 5, 6 の結果を式(9)で解析し求めた前進接触角及び接触角の値を示す。図から分かるように、前進接触角は時間とともに減少し、最終的に一定値になっており、この一定値が接触角となる。このような変化については以下のように考えられる。Fig. 9 にアルミナ（タッピング充填、 $n = 100$ ）の場合を取り説明する。Fig. 9 に模式的に示すように、毛細管の中を液が上昇する速度は圧力の増加に伴って変化する。したがって、時間とともに前進接触角が変化する、すなわち、形成されるメニスカスの形状が変化していくのは、時間とともに毛細管の中を液が上昇する速度が変化していくためであると考えられる。前進接触角は、液の上昇速度が最も速い液の浸透開始直後が最も大きく、その後、セル内圧の上昇に伴い、液の上昇速度が遅くなっていくと前進接触角は減少していき、最終的に内圧と毛管力が釣り合って液の上昇が止まると、平衡値（接触角）になる。したがって、本方法からは、液が上昇している間の前進接触角と液の動きが止まった平衡時の接触角の両方を評価することができる。

そこで、本報では、粉体層の充填方法が濡れ性評価に及ぼす影響を検討するために、上記の方法で求めた平衡時の接触角について議論することとする。Table 1 にアルミナの、Table 2 に炭酸カルシウムの接触角の平均値、標準偏差、変

動係数を示す。アルミナも炭酸カルシウムも、タッピング充填よりも剪断・圧密充填の場合の方が接觸角の平均値は大きく、かつ、変動係数が小さくなる傾向がある。Tables 1, 2 には試験時の粉体層の充填率も合わせて示したが、アルミナ、炭酸カルシウムともに、タッピング充填よりも剪断・圧密充填の方が充填率が高く、また、変動係数も小さくなっている。より緻密で均質な充填層が形成できていることがわかる。そのため、再現性良く接觸角が求められたと考えられる。

Fig. 10 に、アルミナ、炭酸カルシウムについて、測定された接觸角とその時の粉体層の充填率との関係を示す。接觸角は粉体の溶媒への濡れやすさを表す値であることから、本来、同じ材質の粉体の接觸角は、試験に使用した粉体層の充填率が異なっても同一になると考えられるが、今回の結果では充填層の充填率が高くなるにつれて接觸角も大きくなっている。この要因としては、Fig. 10 の結果にはタッピング充填及び剪断・圧密充填という異なる充填方法で作られた粉体層の結果を合わせてプロットしているために、充填率だけでなく充填構造の均質性が異なることが考えられる。アルミナも炭酸カルシウムも剪断・圧密充填の方がタッピング充填よりも接觸角の変化が小さいことがそのことを示している。しかしながら、剪断・圧密充填だけで見ても完全には充填率の影響がなくなっていない。この点については、まず、充填層内の空隙の毛管径の見積もり、言い換えると、充填層の比表

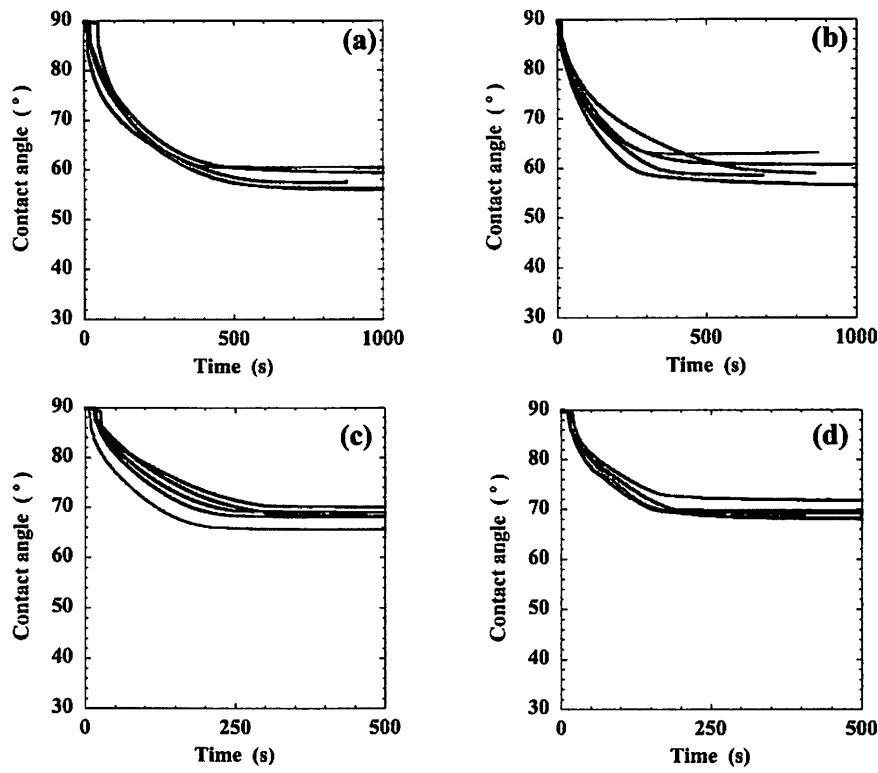


Fig. 7 Time changes of the contact angle determined by eq.(16) for Al_2O_3 powder. Samples are tapping (a) $n = 100$, (b) $n = 300$, and compression under shearing (c) $p = 0.2 \text{ MPa}$, (d) $p = 0.4 \text{ MPa}$.

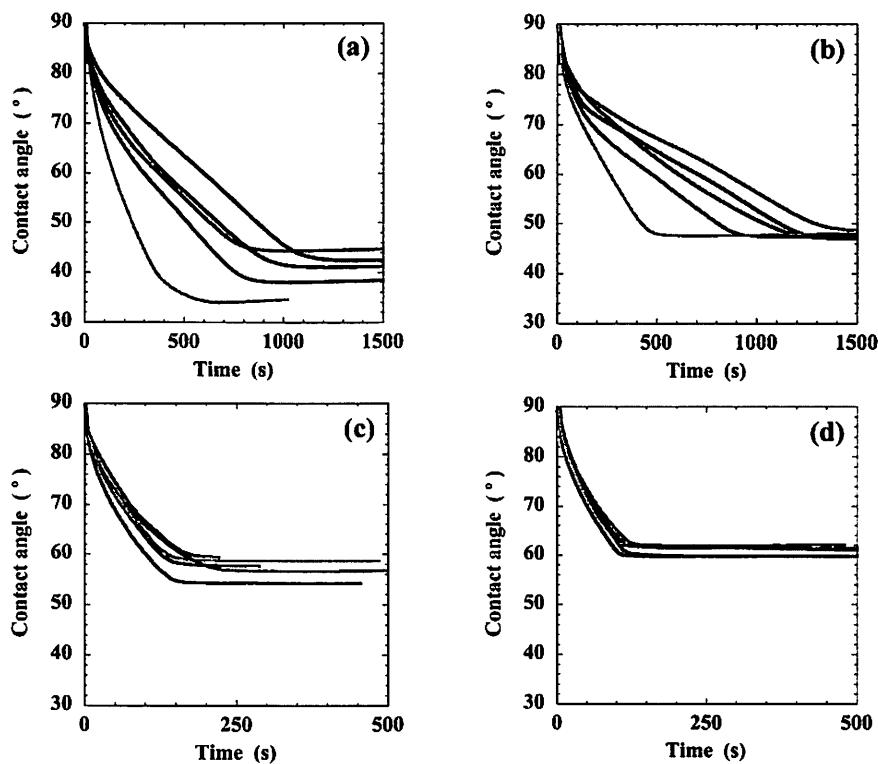


Fig. 8 Time changes of the contact angle determined by eq.(16) for CaCO_3 powder. Samples are tapping (a) $n = 100$, (b) $n = 300$, and compression under shearing (c) $p = 0.2 \text{ MPa}$, (d) $p = 0.4 \text{ MPa}$.

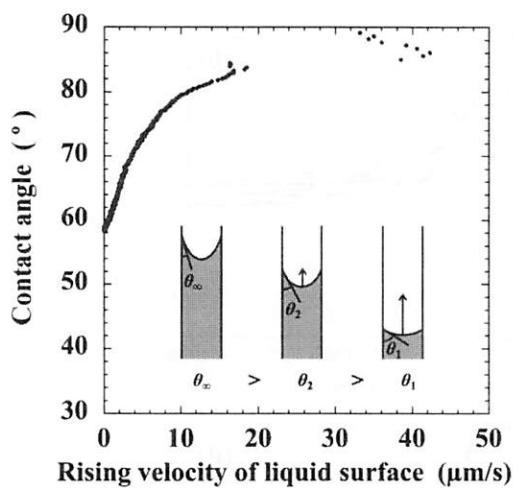


Fig. 9 Relationship between contact angle and rising velocity of liquid surface for Al_2O_3 powder, tapping $n = 100$.

面積の求め方の影響があると考えられる。これについては次節で議論する。さらに、毛細管の半径が小さくなると接触角が大きくなるという結果が、ガラス管での吸引実験ではあるが報告されている^{26,27)}。今回の実験結果においても充填率が増加する、すなわち、毛管径が小さくなると接触角が大きくなっていると見ることができると見られるため、この点については今後の研究で検討していく。

4.2 粒子の濡れ性評価に及ぼす比表面積算出方法の影響

Fig. 11にガラスピーブ充填層の空気透過試験結果を式(14)に基づいてプロットした結果を示す。実験結果はいずれも直線になっており、理論通りの結果となっている。Table 3には、このようにして得られた実験結果から粉体層の抵抗 r_p を求め、式(19)を使って求めた比表面積を示す。表には比較のために、公称粒子径を用いて式(4)から求めた比表面積を合わせて示した。ガラスピーブは球形で流動性が良いため、充填層は高密度かつ非常に均質であると考えられる。従つ

Table 1 Contact angles and packing fractions of Al_2O_3 .

	$n = 100$	contact angle (°)			packing fraction (-)		
		average	SD	CV (%)	average	SD	CV (%)
tapping	$n = 100$	57.9	1.9	3.4	0.462	0.0076	1.6
	$n = 300$	59.6	2.4	4.0	0.494	0.0080	1.6
compression under shearing	0.2 MPa	68.3	1.6	2.4	0.618	0.0032	0.5
	0.4 MPa	69.5	1.4	2.0	0.634	0.0044	0.7

Table 2 Contact angles and packing fractions of CaCO_3 .

	$n = 100$	contact angle (°)			packing fraction (-)		
		average	SD	CV (%)	average	SD	CV (%)
tapping	$n = 100$	40.2	4.0	10	0.256	0.0078	3.0
	$n = 300$	47.7	0.8	1.7	0.284	0.0077	2.7
compression under shearing	0.2 MPa	57.4	2.0	3.4	0.467	0.0049	1.1
	0.4 MPa	60.9	1.1	1.8	0.507	0.0099	1.9

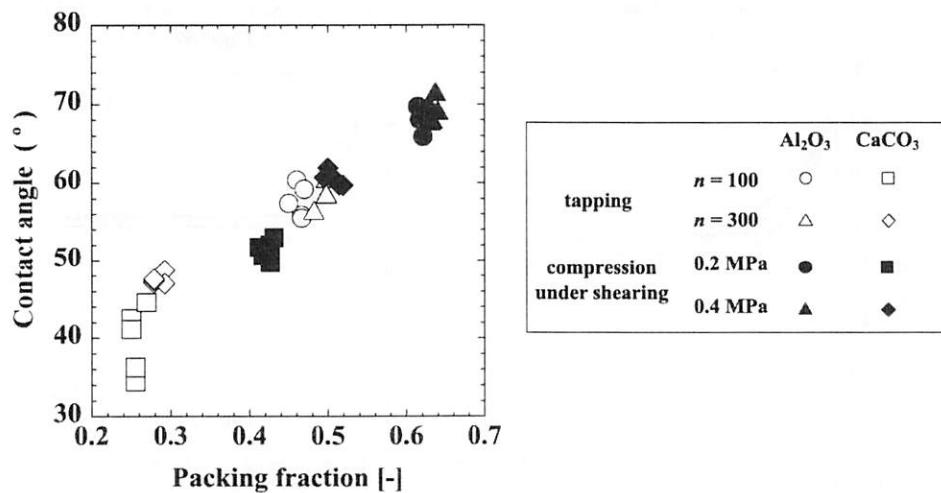


Fig. 10 Relationship between contact angle and packing fraction of powder bed.

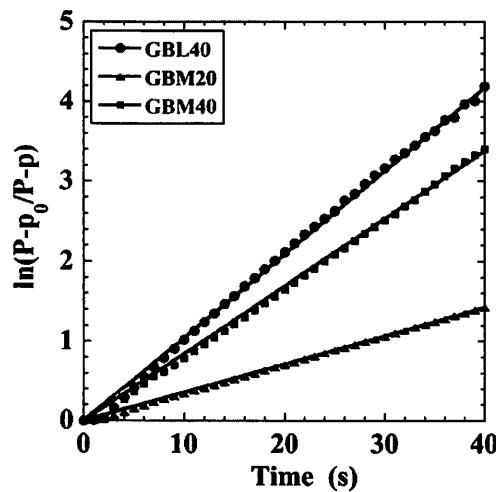


Fig. 11 Results of air permeability test for glass beads.

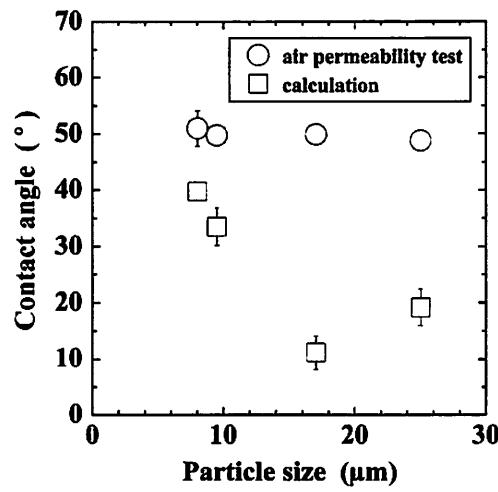
Fig. 12 Relationship between contact angle and particle size for Al_2O_3 .

Table 3 Specific surface areas for glass beads.

Sample	particle size (μm)	packing fraction (-)	gradient (s ⁻¹)	specific surface area $\times 10^{-5}$ (m ² /m ³)	
				experiment	calculation
GBL-40	40	0.574 ± 0.009	0.104 ± 0.006	1.52 ± 0.04	1.50
GBM-20	20	0.577 ± 0.001	0.033 ± 0.001	2.91 ± 0.06	3.00
GBM-40	40	0.595 ± 0.008	0.086 ± 0.007	1.54 ± 0.03	1.50

て、空気透過法で求めた比表面積は粒子径から計算した比表面積とほぼ一致すると予想される。表からわかるように、材質や粒子径が異なっても、実験で使用した全てのガラスビーズで精度良く比表面積が求められていると考えられる。

さらに、Fig. 12には、粒子径の異なるアルミナ粒子に対して水への濡れ性を評価し求めた平衡時の接触角を示している。この図でも接触角を算出するときに空気透過法で求めた比表面積を用いた場合と粒子径から計算した比表面積を用いた場合の2通りの値を示した。粒子径から計算した比表面積を用いた場合は、接触角が粒子径とともに小さくなっていることがわかる。しかしながら、このアルミナ粒子は同一製法の粒子であり、分級によって分けたものであることから、粒子表面特性は同一であると考えられ、接触角が粒子径とともに減少していくとは考えにくい。これに対して、空気透過法で求めた比表面積を使用した場合は、粒子径によらずほぼ同一の接触角が得られており、妥当な結果であると思われる。両者の違いの原因を詳細に検討するために、Table 4に求めた比表面積の値を示す。粒子径から計算した比表面積の方が、空気透過法で求めた比表面積よりも全体的に小さい値となっていることがわかる。また、両者の差は粒子径が大きくなるほど顕著になっていることもわかる。粒子径から比表面積を求める時に使用している(4)式は、粒子が球形であるとしているが、アルミナ研磨剤はFig. 13に示すように、実際には角がある粒子であることがわかる。すなわち、空気透過法で比表面積を求めた場合と粒子径から比表面積を求めた場合の差は、この粒子形状に原因があると考えられる。そこで、

Table 4 Specific surface areas for Al_2O_3 .

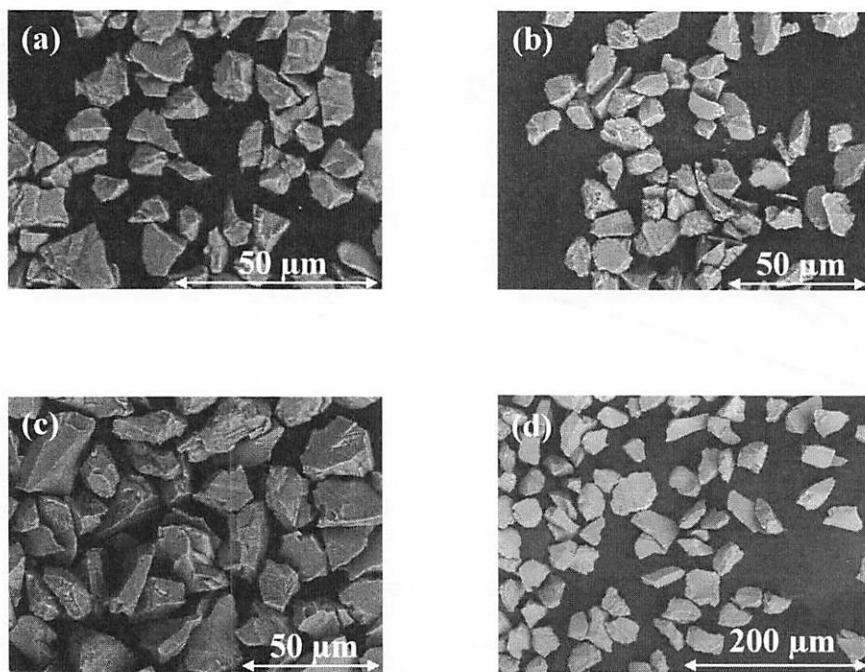
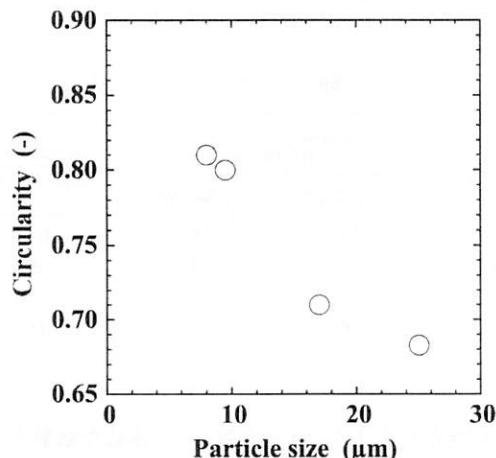
particle size (μm)	specific surface area $\times 10^{-5}$ (m ² /m ³)		calculation/experiment (-)
	experiment	calculation	
8.0	9.27	7.50	0.81
9.5	7.90	6.32	0.80
17	5.38	3.53	0.66
25	3.62	2.40	0.66

粒子の画像から次式で示す円形度^{28,29)}を求めた結果をFig. 14に示す。

$$(円形度) = \frac{4\pi A}{C^2} \quad (20)$$

ここで、 C [m]は粒子の画像の周囲長、 A [m²]は粒子の画像の面積を表している。Fig. 14では、アルミナ研磨剤粒子のSEM画像から30個の粒子を選び、画像解析ソフトImage Jによって求めた円形度の平均値をプロットした。この図から、円形度は粒子径の増加とともに減少し、粒子の投影画像が円形から遠ざかっていることが分かる。したがって、粒子径が大きくなると、粒子形状が球形から遠ざかっていくために、空気透過法で実測した比表面積の値と公称粒子径から計算した比表面積の値が異なるようになり、その結果、最終的に求めた接触角が粒子径とともに小さくなるという結果になってしまったものと考えられる。

一方でFig. 15には、グラファイト粒子の水への濡れ性を

Fig. 13 SEM images of Al_2O_3 , (a) 8.0, (b) 9.5, (c) 17, and (d) 25 μm .Fig. 14 Relationship between circularity and particle size for Al_2O_3 .

評価した結果と接触角、さらに、グラファイト粒子を水に入れたときの様子を示す。前進接触角及び接触角は水の浸透に伴う圧力変化を式(9)に基づいて解析し求めたもので、この時、比表面積の値を空気透過法で求めた値と公称粒子径から計算した値の2通りで比較した。図から分かるように、公称粒子径から求めた比表面積 $7.50 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ を用いた場合、平衡時の接触角は 35.2° となっているのに対して、空気透過法で求めた比表面積 $2.10 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ を用いた場合は 73.9° となっており、大きく異なっている。このグラファイト粒子を水に入れたときの様子を観察すると、大部分の粒子は水面に浮かび、一部が瞬時に沈降し底部に堆積した。その後、手攪拌するとグラファイト粒子は水中に懸濁し、スラリー状になっ

た。一方で、比較のために先述のアルミナ研磨剤について同様に水に投入した結果、接触角がおよそ 50° のアルミナ研磨剤は、攪拌無しでもある程度水中に分散し、グラファイト粒子よりも水になじみやすいことがわかった。したがってこのグラファイト粒子は水に対する濡れ性がアルミナ研磨剤よりも悪いが、全く水に濡れないわけではないことから、接触角は空気透過法で測定した比表面積を使用したときに得られた 73.9° の方が適しているものと思われる。

以上の、ガラスビーズ、グラファイト及びアルミナ研磨剤の実験結果から、接触角を算出するときに、実際に濡れ性評価に使用する粉体層で空気透過法により比表面積を実測することが、極めて重要であると言える。

5 結 論

粉体層への液浸透に伴う圧力上昇を測定・解析することで、前進接触角及び接触角を算出する装置・方法を確立した。我々が開発した装置では、使用する粉体量を 1.0 cm^3 程度に抑えることができ、平衡値に達するまでの時間も長いものでも 1500 s 程度におさめることができた。

粉体層の作製方法として、従来のタッピング充填と新たに提案した剪断・圧密充填を比較した結果、剪断・圧密充填で粉体層を作製した方が再現性良く接触角を算出できることが示された。

接触角の算出にあたっては、粉体層の空気透過試験により比表面積を実測することで、精度良く接触角を算出できることを明らかにした。

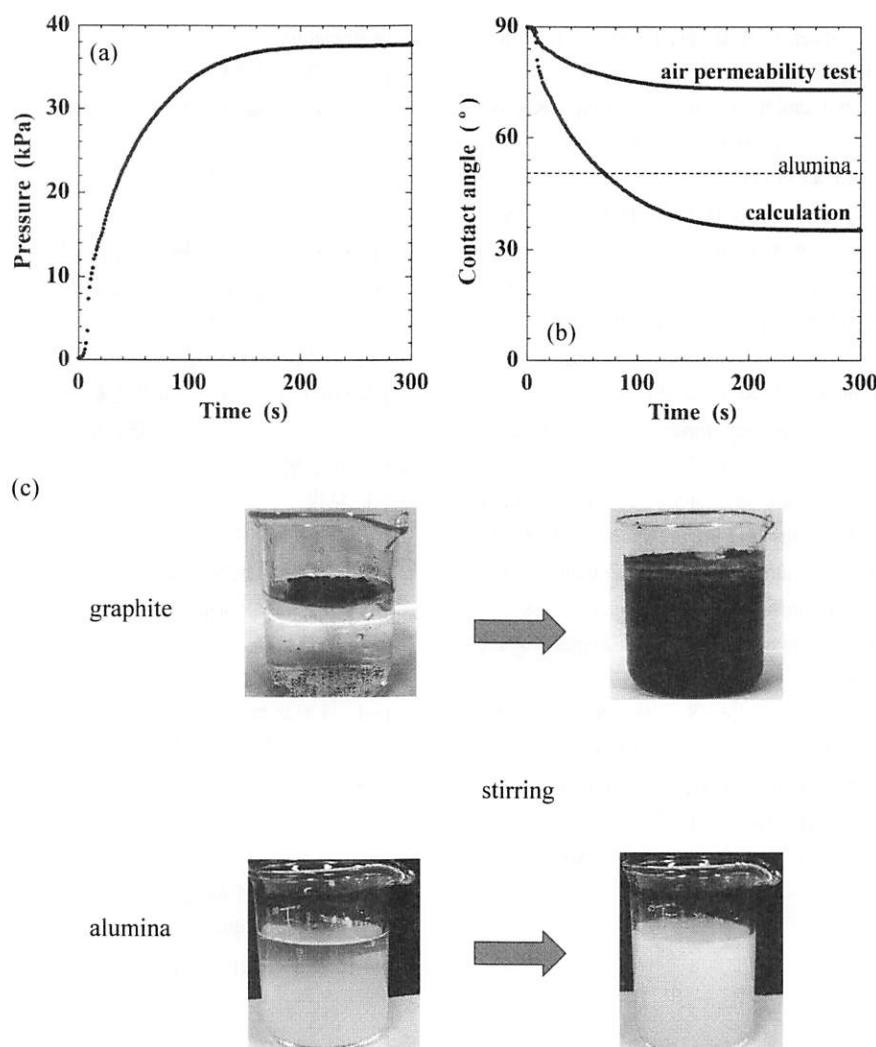


Fig. 15 Results of graphite powder, (a) time change of pressure, (b) time change of contact angle, and (c) appearance when soaked in deionized water.

謝 辞

本研究の一部は、JST マッチングプランナー・プログラム「探索試験」、JST A-STEP 産業ニーズ対応タイプ「セラミックスの高機能化と製造プロセス革新」(JPMJTS1618)、粉体工学情報センター研究助成のもとで実施しました。ここに記して謝意を表します。本研究の遂行にあたり、実験に関する有益な助言を頂いた法政大学北村研太氏、岩田尚也氏に謝意を表します。

文 献

- 1) A. Alghunaim, S. Kirdponpattara, B. Z. Newby: Powder Technol., **287** (2016) 201-215.
- 2) K. Matsumoto et al.: Funtai•Nanoryushi no Sousei to Seizo•Syorigijyutsu, (2014) 55-70.
- 3) M. Lazghab, K. Saleh, I. Pezron, P. Guigon, L. Komunjer: Powder Technol., **157** (2005) 79-91.
- 4) A. Alghunaim, B. Z. Newby: Colloids Surf. A, **492** (2016) 79-87.
- 5) L. Galet, S. Party, J. Dodds: J. Colloid Inter. Sci., **346** (2010)

470-475.

- 6) K. Takebayashi, K. Tsuji: Industrial Machinery, **11** (2011) 20-22.
- 7) K. Tsuji, K. Takebayashi, S. Sasabe: Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2014-55827 (2014).
- 8) K. Nakamoto, N. Someya, Y. Hoshino: Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2011-122960 (2011).
- 9) E. W. Washburn: The Physical Review, **17**(3) (1921) 273-283.
- 10) K. Tanaka, M. Koishi: J. Jpn. Soc. Colour Mater., **49** (1976) 22-28.
- 11) W. Bigui, C. Qing, Y. Caiyun: J. Colloid Inter. Sci., **376** (2012) 307-311.
- 12) A. Depalo, A. C. Santomaso: Colloids Surf. A, **436** (2013) 371-379.
- 13) L. Susana, F. Campaci, A. C. Santomaso: Powder Technol., **226** (2012) 68-77.
- 14) T. T. Chau: Minerals Eng., **22** (2009) 213-219.
- 15) D. Diggins, L. G. J. Fokkink, J. Ralston: Colloids Surf., **44** (1990) 299-313.

- 16) K. P. Hapgood, J. D. Litster, S. R. Biggs, T. Howes: *J. Colloid Inter. Sci.*, **253** (2002) 353-366.
- 17) The Society of Powder Technology, Japan, ed.: *Funtai Kogaku Sosho No. 1, Funtai no Kiso Bussei*, (2005) 100-102.
- 18) S. Fukushima: *Shikizai*, **44** (1971) 382-387.
- 19) J. Tsubaki, T. Mori, H. Yamakawa, H. Mori, H. Hirose: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **39** [5] (2002) 339-345.
- 20) J. Tsubaki, T. Mori, H. Yamakawa, H. Mori, H. Hirose: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **39** [11] (2002) 800-805.
- 21) The Society of Powder Technology, Japan, ed.: *Funtai Kogaku Sosho No. 1, Funtai no Kiso Bussei*, (2005) 20-21.
- 22) The Society of Powder Technology, Japan, ed.: *Funtai Kogaku Sosho No. 1, Funtai no Kiso Bussei*, (2005) 34-35.
- 23) The Society of Powder Technology, Japan, ed.: *Funtai Kogaku Sosho No. 7, Funtaiso no Sousa to Simyure-shon*, (2009) 82-83.
- 24) The Society of Powder Technology, Japan, ed.: *Funtai Kogaku Sosho No. 7, Funtaiso no Sousa to Simyure-shon*, (2009) 84-86.
- 25) The Society of Powder Technology, Japan, ed.: *Funtai Kogaku Bennran*, (1998) 185-187.
- 26) X. Li, X. Fan, S. Brandani: *Chem. Eng. Sci.*, **117** (2014) 137-145.
- 27) E. Al-Zaidi, X. Fan: *Colloids Surf. A*, **543** (2018) 1-8.
- 28) The Society of Powder Technology, Japan, ed.: *Funtai Kogaku Sosho No. 1, Funtai no Kiso Bussei* (2005) 37-38.
- 29) T. Yoshimi, Y. Ishiyama, F. Tomita: *J. Robotics Soc., Japan*, **18**(8) (2000) 1180-1183.

Nomenclatures

- n [mol]: 空気の物質量
 t [s]: バルブを開けてからの時間
 p [Pa]: タンク内圧力
 p_0 [Pa]: タンク内初期圧力
 P [Pa]: 大気圧
 r_p [Pa · s · mol⁻¹]: 粉体層の流動抵抗
 r_f [Pa · s · mol⁻¹]: 配管系の流動抵抗
 V [m³]: タンク内容積
 T [K]: 空気の絶対温度
 R [Pa · m³ · mol⁻¹ · K⁻¹]: 気体定数
 q [m³]: タンクに流入した空気量
 ϕ [-]: 粒子層の充填率
 μ [-]: 粘度
 L [m]: 粉体層高さ
 S_v [m⁻¹]: 粉体の比表面積
 A [m²]: 粉体層断面積
 r [m]: 毛管半径
 ρ [kg · m⁻³]: 密度
 h [m]: 液面高さ
 \dot{h} [m · s⁻¹]: 液面上昇速度
 γ [N · m⁻¹]: 表面張力
 θ [°]: 接触角
 H [m]: リザーバーの液深さ
 \dot{p} [Pa · s⁻¹]: 圧力上昇速度
 C [m]: 粒子の画像の周辺長
 A [m²]: 粒子の画像の面積