

粉体の付着・凝集とその応用

Adhesion and Cohesion of Powder



講師：創価大学工学部生物工学科教授
工学博士
山本 英夫
Prof. & Dr.
Hideo Yamamoto
Soka University



(化)製品開発課
半田 裕利
Hirotsoshi Handa

Adhesive forces of particles are classified in van der Waals force, electrostatic attractive force and liquid bridge force.

In this lecture, the introduction to the mechanism of adhesive forces and controls of liquid bridge force which is largest in adhesive forces are shown.

Adhesive force and dispersible force of submicron particles are controlled by changing the quantity and a kind of adsorbed molecular on surface of particles.

The agglomerates containing adsorbed ethanol were easily dispersed into single particles by about half the force required for the agglomerates containing adsorbed water, which qualitatively corresponded to the decrease in the adhesive force of the particles by adsorbing ethanol vapor instead of water vapor.

まえがき

粉体の付着とは、簡単に言えば粉体が何か物体に接触し、そのままくっついて落ちない状態をいいます。例えば、ガラス板に粉を振りかけると、ガラスの上にくっついて落ちないということがよくあります。こういった現象はガラス板と粉体の間に付着力が働いているためであり、この付着力は粉体どうしの間にも働いています。

付着は貯槽用ホッパー出口や輸送ラインの閉塞、分級操作での微粒子の凝集による精度の劣化など、工場プロセスのトラブルの原因になります。このようなネガティブな面に対し、微粒子の凝集を利用した薬品の打錠、顆粒化、セラミックス製品の圧密成形、さらには集塵能力の向上など、付着力を利用したポジティブな面もあります。いずれの場合も付着力を自由にコントロールできれば工学的に非常に有効であることが予想されます。今回は付着力の発生原因とその付着力をコントロールするための研究について述べたいと思います。

第1表 付着の機構についての Rumpf の分類
Table 1 Rumpf's classified table of adhesive mechanism

1	Van der Waals force
2	Electrostatic contact potential
3	Electrostatic of over-electric charge
4	Magnetic force
5	Liquid bridge force (Free movable)
6	Capillary force by satisfied with liquid in gap between particles
7	High viscosity bond
8	Solid crosslinking
	8•1 Crystal salt
	8•2 Solidificated melting crosslinking
	8•3 Solidificated bond
	8•4 Sintering-crosslinking

1. 付着力の発生原因

付着の発生原因の分類として、第1表に Rumpf の分類を示します。固化した状態のものは粒子の付着力とは言わず、単純に一個、一個ばらばらになっていた粒子が接触した時に生ずるような力を付着力とします。気相中で働く粒子の付着力を大別すると、3) van der Waals力、2) 静電引力、3) 液架橋力になります。第2表に付着力の種類と計算式を示します。

1.1 van der Waals力

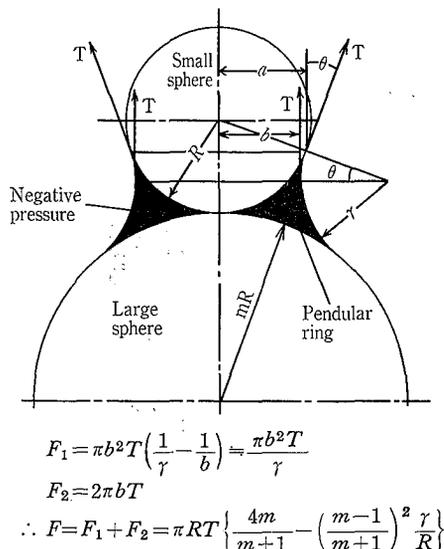
これは別名、分子間力ともいわれ粒子表面の持っているポテンシャル・エネルギーの大きさにより決まる物質固有の力で、原子どうしが結合し分子を形成すると、原子の最外殻電子は分子のまわりを自由に飛び回り、電子雲を形成

第2表 等大球間における各種の付着力

Table 2 Kinds of adhesive force between same size particles

Kinds of force	Position	Equation
Van der Waals. force		$F = \frac{\gamma H}{12a^2}$
Electrostatic attractive force		$F = \frac{4\pi\gamma^4\sigma^2}{\epsilon(\alpha+2\gamma)^2}$
Liquid bridge force		$F = \pi R_2^2 \gamma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) + 2\pi R_2 \gamma$

r : Radius of sphere H : Hamaker constant
 σ : Surface charge density a : Distant of particles
 ϵ_0 : Dielectric constant in air
 R_1, R_2 : Radius of curvature on condensated liquid surface, concave surface is plus, convex surface is minus, on condition that contact angle of liquid bridge is 0°
 γ : Surface tension



第1図 接触2球の水膜による付着力
Fig. 1 Adhesive force due to moisture between contact particles

します。この電子雲の移動、偏在により部分的に電子密度が異なる場所が生じ、プラスとマイナスが発生します（相極子）。このような状態の分子どうしが接近すると、+と-の部分でお互い引張り合います。これを分子間力と呼んでいます。van der Waals力の大きさは物質を構成する電子状態で決まる力であり、ハマカー定数を用いて表され、物質によりそれぞれ異なります。

1. 2 静電引力

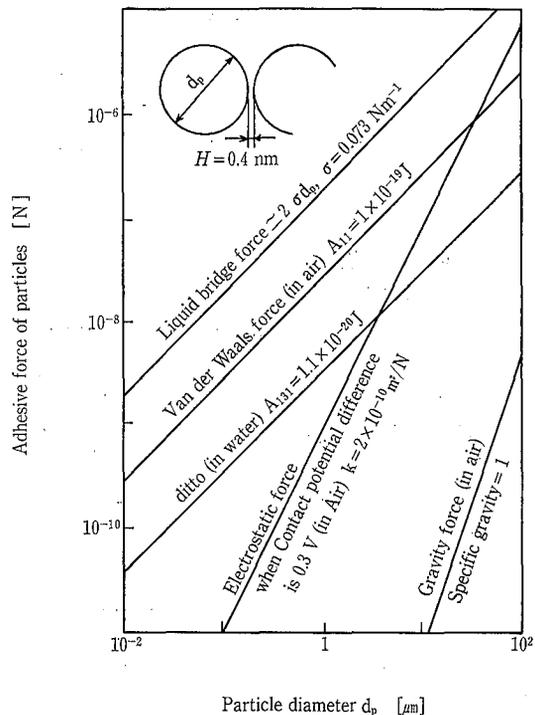
ある粒子が σ という電荷密度を持ち帯電していたとすると、帯電した粒子どうしが接近した場合、粒子間に静電引力（クーロン力）が働きます（過剰電荷付着力）。また化学ポテンシャルの異なる粒子が接触したとすると、接触面のところで片方から他方へ化学ポテンシャルが一致するように電子が移動します。流れた粒子は+になり流れ込んだ粒子の方は-になります。その電位差が静電引力となります（接触静電付着力）。さらに+の電荷を持っている粒子が帯電していない壁の近傍に来たとき、壁に引っ張られることがあります。これはあたかも壁にマイナスに帯電した粒子があるような効果が働き、粒子は壁に付着します（映像電荷付着力）。このように片方が電荷を持っていない場合でも静電引力は働き、粒子の付着の原因となります。

1. 3 液架橋力

第1図のように大粒子と小粒子が接触している場合、接触部分近傍の非常に狭いギャップは毛管を形成します。毛管は負圧を生じ、粒子の表面に吸着している大気中の水分が引っ張られます（毛管現象）。毛管のところで凝縮し形成された液膜の毛管負圧と、液の表面張力で縮もうとする力とで粒子どうしが付着します。付着力の大きさは負圧による力と表面張力との和で表されます。第2図は粒子径 d_p と粒子間付着力 F の関係を表したものです。静電引力、van der Waals力、液架橋力の順に大きくなり、液架橋力はvan der Waals力よりも1オーダー高い値を示しています。

2. 付着力の制御

このような付着力をコントロールする方法について次に説明します。



第2図 付着力の大きさ
Fig. 2 Strength of adhesive force

2. 1 van der Waals力

物質に固有の力であり、一般に分子間引力の大きさをを変えることは難しいのですが、粒子の表面のエネルギー、すなわち表面にできた物質のハマカー定数を変えることによって van der Waals力をコントロールすることができます。例えば、付着しやすい粒子の表面エネルギーを低下させるような物質をコーティングする、また吸着分子を水よりもエネルギーの小さいアルコールなどの物質に変えてやることで van der Waals力は小さくすることができます。

2. 2 静電引力

静電引力を小さくするには、表面処理などで接触電位差を小さくする方向にコーティングする方法があります。また粒子の接触面積が大きいほど静電引力による付着力が大きくなるので、粒子の表面を硬くすることで接触面積を小さくしたり、粗くすることで接触点の曲率を小さくする方法もあります。また粒子に吸着した水分子の量を多くすることで電気抵抗を小さくし、粒子表面にたまっていた電荷の漏洩を容易にしてやるなどの方法があります。

2. 3 液架橋力

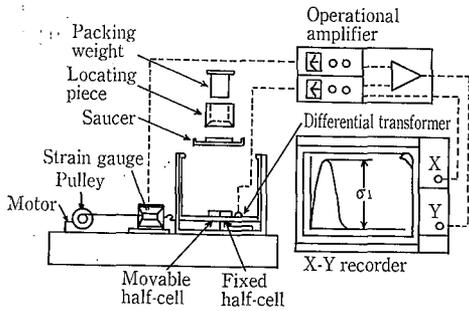
粒子表面に吸着している液分子の種類や量を制御することで液架橋力はコントロールすることができます。この液架橋力は付着力の中で最も大きいので、この力を制御できれば付着力はかなり制御できると考えられます。

次に吸着分子の量および種類を変えることが、粉体の付着力と気相分散性にどの程度、効果があるかを説明します。

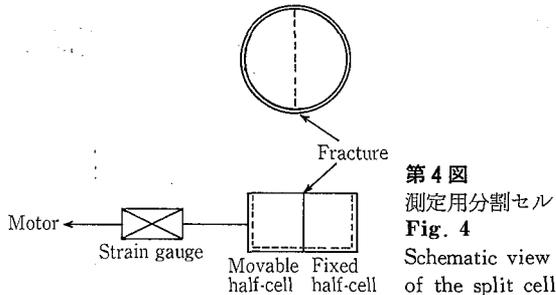
3. 吸着分子による付着力の変化

1) 付着力測定装置

実験に用いた付着力の測定装置の構造を第3図に示します。第4図に示したような測定用セル（二分割セル）に試



第3図 吊り下げ式引張り破断装置
Fig. 3 Diagram of split cell type tensile strength tester



第4図 測定用分割セル
Fig. 4 Schematic view of the split cell

第3表 分散助剤の物性値

	Water (H ₂ O)	Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	Acetone (CH ₃ COCH ₃)
M. P. [°C]	0.0	-114.3	-94.2
B. P. [°C]	100.0	78.4	56.2
Vapor pressure [mmHg]	17.5	44.0	179.6
Surface tension [dyne/cm]	72.8	22.6	22.5

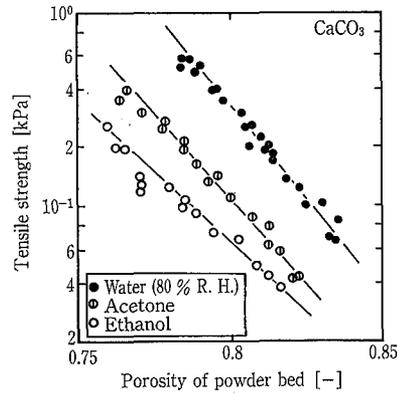
料粉体を充填し、このセルの片方を固定し、片方の可動セルをモーターで水平方向に引っ張ります。粉体層が破断するときの応力を測定し、破断力から逆算することによって粒子どうしの付着力を測定することができます。二分割セルは内径50 mm、深さ20 mmで破断時の粉体層がすべるのを防止するためにセル底面に珪砂が貼りつけてあります。可動セルは2 mm/min の速度で水平方向に引張られ、そのときに生ずる応力をコイルで平行に支持されたストレインゲージで、またセルの変位を作動トランスで測定します。

2) 試料および調整方法

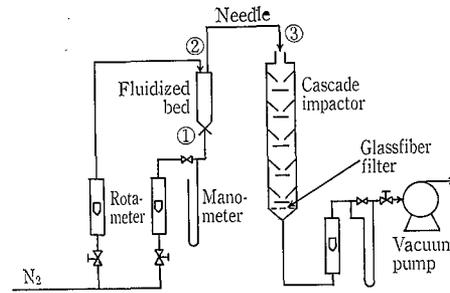
試料粉体として重炭酸カルシウムの微粉(重量50%径: 0.6 μm)を、分散助剤には水、エタノール、アセトンの各種蒸気を用いました。第3表に各分散助剤の20°Cにおける物性値を示します。試料を密閉箱の中に入れて所定の蒸気圧の各分散助剤を含む窒素ガスを連続通気して、粒子に吸着している水分子を分散助剤分子と置換処理します。

3) 測定結果および考察

各種分散助剤でこのような処理をした粉体の付着力を比較します。第5図に粉体層の空隙率と、付着力に相当する粉体層を割るときに必要な力をプロットしたものを示します。空隙率が大きくなるほど粒子同士の接触点が少ないので、破断に必要な力は小さくなります。水分子を吸着させたものとエタノールを吸着させたものを比較すると、エタノールを吸着させたほうが水の約1/2と小さい値を示しています。これは第3表に示しましたエタノールの表面張



第5図 各種助剤で調整された炭酸カルシウムの破断強さ
Fig. 5 Tensile strength of the limestone powder exposed to various solvents



第6図 分散試験装置
Fig. 6 Schematic diagram of the dispersion experiment

力の値が水の約1/2になっていることと良く一致しており、表面張力が粒子間付着力の発生機構に大きく関与していることを示しています。しかし、同程度の表面張力を持つエタノールとアセトンで熟成した試料でも、付着力には差異が認められ、表面張力だけでなく粒子接触点における凝縮量(吸着量)といったものも関与しているものと思われる。

4. 付着力と分散性の関係

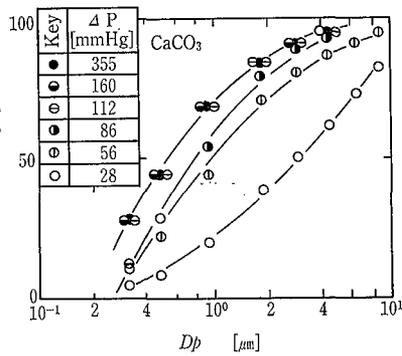
一般に気相中では粒子は数十個、数百個の凝集粒子になっています。この凝集粒子を一個、一個バラバラに分散させるのに必要な力は、付着力とリニアな関係にあることが予想されます。そこで粒子の分散性と付着力の関係を実験によって考察してみます。

1) 気相分散試験装置

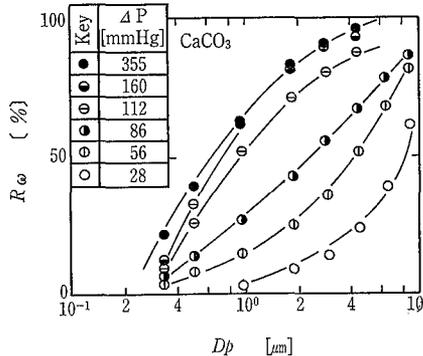
第6図に分散試験装置の概略を示します。振動流動層(内径20 mm、高さ200 mm、分散板は孔径100 μmの多孔質ガラス焼結板)を用い、これに分散助剤で調整した試料粉体を入れ、下からドライの窒素ガスに分散助剤を含めたガスを吹き込むことで粒子を流動させ、凝集粒子を発塵させます。さらに過剰ガスを送り込み、浮遊した粒子を1 μm程度の細いパイプ(ニードル)の中に約20 cm程度通過させます。ニードルの中で粒子を含んだ気流は、100 m/secから200 m/secの非常に高速になり、凝集粒子は高速の気流から剪断作用を受け分散されます。細管の径を変えるか、缶内の気流速度を変え、気流の分散作用の大きさを変化させることで種々の分散状態の粉塵が出てきます。その凝集粒子の粒度分布をスリット型カスケードインパクト(CI-50; 島津, 特注8段)で測定し、エタノール、アセトン、水で調整した粒子の分散状態を観測しました。

2) 測定結果および考察

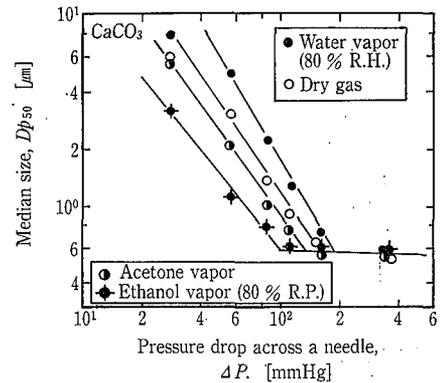
第7図はエタノールで熟成した凝集粉体を分散させ、ニ



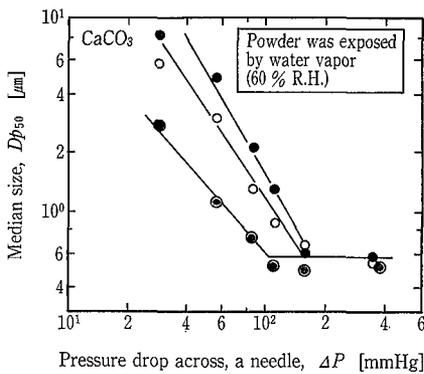
第7図 分散後の粒度分布 (エタノール熟成粒子)
Fig. 7 Size distribution of the limestone particles dispersed by needles (Limestone powder aged under ethanol vapor atmosphere)



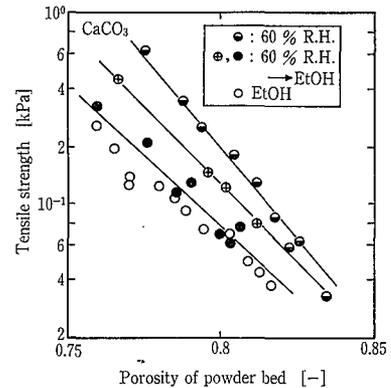
第8図 分散後の粒度分布 (水蒸気熟成粒子)
Fig. 8 Size distribution of the limestone particles dispersed by needles (Limestone powder aged under 80% relative humidity)



第9図 50%粒径でまとめたときの圧力損失と分散粒子径の関係
Fig. 9 Change in mean size of the limestone powder with total gas pressure drop across a needle



第10図 圧力損失と分散粒子径の関係 (水蒸気熟成粒子を各種分散助剤で流動)
Fig. 10 Change in mean size of the limestone powder with total gas pressure drop across a needle



第11図 エタノール雰囲気流動させた後の炭酸カルシウムの破断強さ
Fig. 11 Tensile strength for the limestone powder after fluidized by ethanol atmospheric gas

ードルから出てきたものの粒度分布です。図中の ΔP はニードルを通過するときのガスの圧力分布であり、圧力分布が大きいくほど気流の分散作用は大きく、凝集粒子はより小さな粒子に分散されていることがわかります。エタノールで調整した粉塵の場合、 ΔP が 112 mmHg 以上になると粒度分布に変化がなくなります。これは凝集粒子がこれ以上小さくならない一次粒子まで完全に分散されたことを表しています。しかし、同じように水蒸気で調整した場合、 ΔP が 160 mmHg でも完全には分散されていません (第3図)。そこで、分散結果を比較するために粒度分布より得られた50%粒子径を、 ΔP に対してプロットし直すと第9図のようになります。水蒸気熟成粒子の場合には、 ΔP 200 mmHg 以上の分散力を作用させないと、一次粒子にまで分散しませんが、エタノール熟成粒子では約100 mmHgで分散していることがわかります。付着力が強ければ分散に必要な力も大きくなりますが、水蒸気の場合はエタノール約2倍以上の力を加えないと粒子が分散しないことがわかります。付着凝集性の強い粉体でも、表面の吸着分子を覚えて付着力をコントロールすることで分散性が向上することが可能であることを示しています。

次に、相対湿度60%の水蒸気で1週間調整した試料を、水を含んだガス、水を含まないドライなガス、エタノールを含んだガスの雰囲気流動させ、細管分散させた結果を第10図に示します。特にエタノール雰囲気ガスで5分程度分散させた場合、試料が60%相対水蒸気で1週間以上も熟成されたものにもかかわらず、第9図に示すエタノールで

調整した試料と同じ程度の分散性の良さを示しています。付着力を測定しても同じ結果となり、エタノールで1週間熟成したものとほぼ同じ程度まで付着力が減少することが認められました。(第11図)

しかし、5分程度でエタノール分子が、粒子表面に吸着していた水分子と完全に入れ替わるとは考えられません。水とエタノール40%程度の混合液の表面張力は純水の1/2程度にまで減少し、純エタノールの表面張力と同程度になることから、かなりのエタノール分子が粒子表面に吸着し、粒子間に形成されている液架橋は水とアルコールの混合液になっていることが推測されます。このことは、粉を扱う前に5分程度エタノール雰囲気ガスで流動させれば分散性は向上することが認められ、現場作業においても非常に有用であると考えられます。

むすび

適当な分散助剤で粒子表面を改質してやることにより、サブミクロン粒子のような付着・凝集性の強い粉体でも、気相中で一次粒子まで分散させることが可能であり、逆に造粒物、錠剤などを造る場合、表面張力の大きい分散助剤を吸着させるとよく固まるなどの効果が期待されます。講演では粒子表面の吸着分子の種類、量などをコントロールすることにより液架橋力による付着力は制御できることを示しました。しかし実際の粒子は形状も複雑で、表面の粗度もありまた種々の要因が複合して付着力が生じるので、微粒子の付着、分散性の制御技術の確立にはさらに理論的、実験的検討が必要です。