微粒子懸濁液の乾燥挙動シミュレーションによる粒子構造形成機構の解析*

Analysis of Formation Mechanism of Particle Structures by Using a Simulation for Drying Behavior of Particulate Suspensions

西 浦 泰 介** 下 坂 厚 子*** 白 川 善 幸*** 日 高 重 助***
NISHIURA Daisuke SHIMOSAKA Atsuko SHIRAKAWA Yoshiyuki HIDAKA Jusuke

Abstract The formation mechanism of particle packing structures in a drying process was analyzed by using a simulation for the drying behavior of particulate suspensions coupled with CIP method and DEM. It was cleared by the detailed investigation of the influences of suspension characteristics and particle properties that the high dense packing structure of particles was formed by the following three kinds of actions. a) The promotion of a rearrangement with increasing of ζ potential or decreasing of Debye length which define an interparticle interaction. b) The formation of ordering structure of particles in liquid with increasing of initial particle concentration of suspensions before drying. c) The increase of vertical capillary force with increasing of liquid surface tension and improving of particle wettability. On the other hand, the effect of particle surface roughness on particle packing structure was negligible because repulsive forces strongly acted on interparticle in liquid by hydrodynamic interaction and electric double layer. Polydisperse suspensions containing particles whose geometric standard deviation is larger than 1.1 formed high dense packing structures with increasing of the deviation of particle size, however, those particle beds were structurally heterogeneous in which particle size distribution became different at each height section.

Keywords: Drying Process, Dispersion State, Capillary Force, Packing Structure, Simulation

1. 結 言

微粒子懸濁液の乾燥により形成される微粒子集積膜を利用する新しい材料機能の創出に大きな期待が集まっている。例えば液相における微粒子の自己組織化現象により構造化する規則配列膜には、フォトニック結晶としての応用が注目されている。また、塗布乾燥などによって作成される薄膜では、電子デバイスや触媒としての新たな機能が追求されている。すなわち微粒子の集積構造がその材料特性の発現に大きく影響することを積極的に利用するものである。したがって、微粒子集積膜に目的の機能を付与するには懸濁液の乾燥によって形

成される構造の精密な制御技術の確立が求められている。

微粒子懸濁液の乾燥過程では、液表面からの液体の蒸発と流体流れにともなって微粒子には種々の作用力が働き、その作用力により粒子が移動して粒子構造が形成される。したがって、懸濁液の乾燥挙動には乾燥条件や懸濁液の特性が大きく影響し、乾燥後の粒子層には亀裂や陥没などのマクロな構造欠陥と粒子充填率分布や粒子配列の規則性に表れるミクロな構造変化が生じる。ドクターブレード法による微粒子膜形成プロセスでは乾燥速度と、粒子径分布や粒子分散状態、懸濁液の粘

* 2008.8.13 受付

** (独)海洋研究開発機構 地球内部変動研究センター プレート挙動解析研究プログラム

*** 同志社大学 理工学部 化学システム創成工学科 〒610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3

TEL: (0774)65-6648 FAX: (0774)65-6842 E-mail: ashimosa@mail.doshisha.ac.jp

度、膜厚が乾燥粒子層の粒子充填率や細孔径、亀裂の存在割合に影響を及ぼすことが多数報告されている[1-4]。しかし、乾燥過程で時々刻々変化する微粒子の挙動や流体流れの観察は非常に困難で詳しい検討がなされておらず、乾燥過程における粒子構造形成挙動に対する理解は深まっていないため、その制御は経験的になされている。

そこで、懸濁液の乾燥過程における微視的情報を得るためにシミュレーションによる追求が進められている。特に高分子溶液やコロイド溶液の乾燥理論が提案され、連続体モデルに基づいた乾燥シミュレーションが精力的になされてきており、乾燥後の膜の最終形状に関する情報が得られている[5-7]。しかし、これらの手法は粒子の挙動を直接扱っていないために、液表面にスキン層ができる場合や、ピンギングが起きる現象には適用できないため、粒子構造の形成メカニズムを詳細に検討することはできない。一方藤田らは個々の粒子挙動を計算するDEM (Discrete element method) を用いて微粒子懸濁液の乾燥シミュレーション[8]を行ったが、逆に流体計算を行っていないために乾燥過程で生じる流体流れや液面形状の変化が粒子構造に及ぼす影響に関しては詳しい情報が得られていない。

したがって、微粒子懸濁液の乾燥挙動を微視的に明らかにするためには、乾燥過程での個々の粒子挙動と流体流れおよび気-液界面の追跡が可能なシミュレーションが必要である。これに対して著者らは、気-液二相流体流れを計算するCIP (Constrained Interpolation Profile) 法とDEM (Discrete Element Method) を連成した気体と液体および固体微粒子の三相間相互作用を扱う微粒子懸濁液乾燥挙動シミュレーション法を開発し、その信頼性を示した[9]。本報では微粒子懸濁液乾燥プロセスの精密な制御を可能にするために、開発したシミュレーションを用いて懸濁液特性と粒子特性が乾燥後の粒子構造に及ぼす影響を詳しく検討し、乾燥プロセスにおける粒子構造形成メカニズムを微視的に明らかにする。

2. 微粒子懸濁液乾燥シミュレーション[9]

2.1 気体-液体-粒子の三相混合計算

サブミクロンサイズの微粒子懸濁液の乾燥現象をシミュレーションするには、蒸発によって移動する気-液表面の追跡と表面曲率に依存する表面

張力による力および流体力学的相互作用力とDLVO理論に基づく粒子間相互作用力を考慮する必要がある。さらに本シミュレーションでは乾燥後の粒子構造を検討するために可能な限り多数の粒子を扱うことが求められるため、粒子を含む流体の計算はFig. 1に示すように粒子サイズより大きな格子を用い、格子サイズ以下の流体流れは平均化して扱う。

Fig. 1 Surface Curvatures of (a) liquid suspending particles and (b) gas-liquid interface invading into particle bed.

気-液二相流体流れに対する基礎方程式として、つぎの局所平均化を施した連続の式とNavier-Stokes式および、液体と液中に存在する粒子を合わせた体積率 ϕ に対する移流方程式をCIP法[10]によって解いた。

$$\frac{\partial \varepsilon_f}{\partial t} + \nabla \cdot \varepsilon_f \mathbf{u}_f = 0 \quad (1a)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \varepsilon_f \mathbf{u}_f}{\partial t} + \nabla \varepsilon_f \mathbf{u}_f \cdot \mathbf{u}_f \\ &= \varepsilon_f \left(-\frac{1}{\rho_f} \nabla p + \frac{\mu_f}{\rho_f} \nabla^2 \mathbf{u}_f + \mathbf{F}_f + \mathbf{g} \right) \end{aligned} \quad (1b)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_f \phi}{\partial t} + \nabla \varepsilon_f \phi \mathbf{u}_f = 0 \quad (1c)$$

ここで ε_f は流体体積率、 $\mathbf{F}_f$ は流体に掛かる加速度であり粒子-流体間相互作用力による加速度 $\mathbf{f}_p$ と表面張力による加速度 $\mathbf{f}_{sf}$ を考慮した。粒子-流体間相互作用は広い粒子濃度範囲に適用可能である次式に示す流体抵抗力推算式[11]より得た。

$$\mathbf{f}_p = \beta (\bar{\mathbf{u}}_p - \mathbf{u}_f) / \rho_f \quad (2)$$

$\bar{\mathbf{u}}_p$ は平均粒子速度、 β は粒子濃度に関する係数で

Ergun および Wen と Yu の式を用いた。表面張力による加速度は液面曲率 κ より次式で求めた[12]。 σ は液体の表面張力である。

$$f_{sf} = \sigma \kappa \nabla \phi / \rho_i \quad (3)$$

ここで、Fig. 1(a)のように粒子層外部に液面が存在する場合は液面に対する法線ベクトル $\mathbf{n}$ を用いて式(4a)より液面曲率を得た。一方、Fig. 1(b)に示すように粒子層内部に液面が存在するときは、粒子の比表面積 S_v 、懸濁液の体積に対する液体の体積割合 ε_l および粒子-液体間の接触角 θ_{pl} を用いて式(4b)から液面曲率を得た[13]。

$$\kappa = -\nabla \cdot \mathbf{n} \quad (4a)$$

$$\kappa = -S_v \cos \theta_{pl} (1 - \varepsilon_l) / \varepsilon_l \quad (4b)$$

粒子挙動は DEM [14] を使い、粒子に働く力として粒子間接触力 $\mathbf{F}_C$ に加えて、液中の粒子には遠距離力として次に示す van der Waals 力 $\mathbf{F}_{van}$ と電気二重層斥力 $\mathbf{F}_{ele}$ [15] を考慮した。

$$\mathbf{F}_{van} = -A_H r_p / 12 (L - 2r_p)^2 \mathbf{n}_{ij} \quad (5)$$

$$\mathbf{F}_{ele} = 64\pi k T r_p \rho_\infty \left\{ \tanh \left(ze\zeta_0 / 4kT \right) \right\}^2 \exp \left\{ -\kappa_\epsilon (L - 2r_p) \right\} / \kappa_\epsilon \mathbf{n}_{ij} \quad (6)$$

ここで A_H はハマーカ一定数、 ζ_0 は ζ 電位、 $1/\kappa_\epsilon$ はデバイ長、 $\mathbf{n}_{ij}$ は i 粒子から j 粒子に対する単位法線ベクトル、 L は粒子間距離、 r_p は粒子半径である。また、粒子間の相対速度に応じて潤滑効果 $\mathbf{F}_{lub}$ [16] を近接二粒子間に、さらに微粒子に働く Brown 揺動力 $\mathbf{F}_B$ を考慮した。粒子に作用する流体抵抗力は流体に作用する粒子からの相互作用力と作用反作用の関係にあり、式(2)より次式で与えられる。

$$\mathbf{F}_D = \frac{\varepsilon_f \beta V_p}{1 - \varepsilon_f} (\mathbf{u}_f - \mathbf{u}_p) \quad (7)$$

ここで V_p は粒子の体積である。また、水面上にある粒子には表面張力に起因する力として、次式で示される縦毛管力 $\mathbf{F}_{sv}$ と横毛管力 $\mathbf{F}_{sh}$ を作用させた。

$$\mathbf{F}_{sv} = 2\pi\sigma r_{c,i} \sin \psi_i \mathbf{n} \quad (8a)$$

$$\mathbf{F}_{sh} = -2\pi\sigma r_{c,i} r_{c,j} \sin \psi_i \sin \psi_j / L \mathbf{n}_{ij} \quad (8b)$$

$$\psi = \pi - \theta_{pl} - \arccos(H_i / r_p) \quad (9)$$

$$r_c = r_p \sin(\theta_{pl} + \psi) \quad (10)$$

ここで、 θ_{pl} は粒子と液面との接触角であり、 ψ および r_c は Fig. 2 に示すように液面と粒子の相対距離 H_i で与えられる[9]。さらに気相中の粒子間には液膜付着力 $\mathbf{F}_{coh}$ を与えた。したがって、乾燥過程における粒子は次の運動方程式によってラグランジュ的に追跡される。

Fig. 2 Parameters for calculation of capillary force.

$$\frac{\partial(m_p \mathbf{u}_p)}{\partial t} = \sum_j [\mathbf{F}_C + \mathbf{F}_{van} + \alpha_2 (\mathbf{F}_{ele} + \mathbf{F}_{lub}) + \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_{sh} + (1 - \alpha_2) \mathbf{F}_{coh}] + \alpha_2 \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_{sv} \quad (11a)$$

$$\frac{\partial(I_p \boldsymbol{\omega}_p)}{\partial t} = \mathbf{R}_c \times \mathbf{F}_{Ca} - \varphi_t b |\mathbf{F}_{Ca}| \boldsymbol{\omega}_p / |\boldsymbol{\omega}_p| \quad (11b)$$

ここで、 $\mathbf{u}_p$ と $\boldsymbol{\omega}_p$ は粒子の速度および角速度であり、 ρ_p と m_p は粒子の密度および質量、 I_p は粒子の慣性モーメント、 $\mathbf{R}_c$ は粒子中心から接触点へ向かう位置ベクトルであり、 φ_t は転がり摩擦係数である。 b は接触面幅で粒子間のオーバラップ量に応じて算出される。また、 α_2 は液相中に浸されている粒子の体積割合を表す。

2.2 液体の蒸発計算

液体の蒸発速度 W は Fick の拡散法則より気-液間の蒸気圧差から求めた。

$$W = D_v \frac{P_l - P_v}{\delta} \quad (12)$$

ここで、 D_v は蒸発成分によって決まる係数、 δ は境膜厚さ、 P_l は液体の飽和蒸気圧、 P_v は気体の蒸気圧である。液体の蒸気圧は液面曲率の影響を Kelvin の式により考慮し、Antoine の式より求めた。

$$P_l = 10^{\left[\frac{A-B/(T_l-C)}{2.303}\right]} \exp(2\sigma\kappa V_{\text{mol}}/RT_l) \quad (13)$$

ここで A 、 B 、 C はそれぞれ Antoine 定数である。また、 T_l は湿球温度、 V_{mol} は液体のモル体積である。気体の蒸気圧は相対湿度 RH を用いて Antoine の式より与えた。

$$P_v = RH \cdot 10^{\left[\frac{A-B/(T_v-C)}{2.303}\right]} \quad (14)$$

式(11)で得られる蒸発速度 W 、蒸発面積 S 、液体密度 ρ_l と格子体積 V_c から単位格子体積当たり単位時間に蒸発する液体の体積が得られる。この蒸発体積を次式によって液体体積から差し引くことによって蒸発現象を表した。

$$\frac{\partial \phi \varepsilon_l}{\partial t} = -WS/\rho_l V_c \quad (15)$$

ここで蒸発面積 S は流体計算の格子面積とした。

2.3 シミュレーション条件

水を分散媒として粒子径 500nm の球形粒子を 10-60 vol%含む懸濁液が平板上で乾燥する挙動を対象とした。詳しい計算条件を Tables 1-3 に示す。まず、所定の濃度となるように粒子をランダムに配置した後、Table 2 に示す最大反発力を基準にと電位とデバイ長を変化させた No. 1-9 の分散条

Table 1 Parameters used in simulation.

Number of particles	4160	[-]
Number of cells for fluid calculation	20×20×10	[-]
Discrete time	1.0×10 ⁻¹⁰	[s]
Ratio of fluid cell to particle diameter	1.5	[-]
Dry-bulb temperature	333	[K]
Wet-bulb temperature	303	[K]
Relative humidity	10	[%rh]
Particles		
Diameter	0.5×10 ⁻⁶	[m]
Density	2000	[kg/m ³]
Spring constant (normal)	10	[N/m]
(tangential)	10	[N/m]
Coefficient of restitution (normal)	0.1	[-]
(tangential)	0.1	[-]
Coefficient of rolling friction	0.01	[-]
Cohesion Force	1×10 ⁻⁷	[N]
Hamaker constant (for SiO ₂ in water)	6.3×10 ⁻²¹	[J]
Gas		
Density	0.934	[kg/m ³]
Viscosity	2.21×10 ⁻⁵	[Pa·s]
Liquid		
Density	958	[kg/m ³]
Viscosity	2.83×10 ⁻⁴	[Pa·s]

件で水を蒸発させずにシミュレーションを行い、粒子挙動が定常となる初期状態を得た。つづいて、粒子濃度が 30 vol%の各分散状態において Table 3 に示す条件 A のもとで懸濁液の乾燥シミュレーションを行った。さらに、No. 3 の分散条件で粒子濃度、表面張力、粒子表面と液面の接触角、粒子間摩擦係数、粒子径分布をそれぞれ変化させて、懸濁液の乾燥シミュレーションを行った。シミュレーションの系は底部に粒子と同様の特性を有した平板を設置し、水平方向は全て周期境界条件、上下部は固定壁として滑り無し境界条件にした。

Table 2 Dispersion conditions of samples.

Sample No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
ζ potential [mV]	39.0	66.0	165	28.5	45.0	85.0	21.3	32.2	55.5
Debye length [nm]	10.2	32.1	102	10.2	32.1	102	10.2	32.1	102
Maximal repulsive force [nN]	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.05	0.025	0.025	0.025

Table 3 Conditions of suspension preparation.

Condition	A	B	C	D	E	F
ζ potential [mV]	21.3-165	<-----	165	----->		
Debye length [nm]	10.2-102	<-----	102	----->		
Particle concentration [vol%]	27	9-64	<-----	27	----->	
Surface tension [mN/m]	<-- 55.8 -->		10-100	<-----	55.8	----->
Contact angle between particle and liquid [rad]	<-----	0.94	----->	0.00-2.09	<-- 0.94 -->	
Friction coefficient [-]	<-----	0.577	----->		0.00-1.73	0.577

3. 結果および考察

3.1 懸濁液特性の影響

3.1.1 ζ 電位とデバイ長

液中の微粒子分散状態が乾燥後の粒子構造に大きな影響を及ぼすことは既に知られているが、粒子の分散状態を規定すると電位とデバイ長のそれぞれが乾燥時の粒子挙動に及ぼす影響については不明な点が多い。そこで ζ 電位とデバイ長を変化させて粒子の初期分散状態を変えて乾燥シミュレーションを行った。Fig. 3 は乾燥時間が 0.8 および 1.0 μ s における粒子間接触点数（粒子の色）および液面位置（青色の等数値面）、流体流れ（ベクトルおよび流線）、流体圧力（カラーコンター）を表した図である。乾燥が進むにつれて粒子間の距離が近づき、0.8 ms では斥力よりも引力が勝る距

離まで粒子同士が接近して局所的に凝集粒子が形成している。さらに乾燥が進み 1.0 ms になると粒子は規則配列構造を作り始める。この時、液面は粒子層内部に侵入し始め、粒子表面の濡れ性の影響を受けて液面が凹凸状になる。また、粒子表面が親水性であるために液相の圧力が気相の圧力よりも低くなり、それとともに流速が増加することが伺える。

そこで乾燥過程における粒子構造を定量的に評価するために粒子充填率と次式で表される 6 配位の配向オーダーパラメータを用いることにする。

$$\phi_6 = \left| \sum_j \frac{n_j \exp(6i\theta_j)}{n_i} \right| \quad (16)$$

ここで n_i は i 粒子と Fig. 4 に示す水平方向の範囲で近接している粒子の数、配向角 θ_j は i - j 粒子間の法線ベクトルの水平面 (xy) への投影ベクトルと x 方向の基本ベクトルが成す角度で与えた。単成分系であるため六方最密充填構造になるほど $\phi_6 = 1$ に近づき、完全に乱れた状態で $\phi_6 = 0$ となる。Fig. 5 に各条件で得られた粒子層の充填率と ϕ_6 の平均値を示す。凡例中の $1/\kappa_0$ は Debye-Huckel のパラメーターの逆数であり、電気二重層の厚さを表すデバイ長である。 ζ 電位すなわち最大二粒子間斥力の増加およびデバイ長の減少にともなって充填率と ϕ_6 が増加し、No. 1 の条件では充填率が 0.73、 ϕ_6 が 0.88 と六方最密充填に非常に近い構造になることがわかった。そこで、No. 1, 3, 7, 9 の条件における結果より緻密な構造の形成要因を検討する。Fig. 6 に全粒子に働いている平均粒子間接触力の経時変化を示す。乾燥開始から 0.8 ms までの粒子濃度の増加期間では、デバイ長が大きい条件 (No.

Fig. 3 Drying behavior of suspensions.
(Sample No.1; Condition A)

3, 9) で小さい時 (No. 1, 7) よりも常に大きい接触力が働いていることがわかる (Fig. 6(a))。また粒子構造の形成期間 (0.8-1.2 ms) では、デバイ長が大きいほど早い時期から接触力が増加し始める (Fig. 6(b))。同様に粒子構造が形成する期間において、 ζ 電位が大きい条件 (No. 1, 3) では小さい

Fig. 4 Detection area for calculation of orientational ordering parameter.

(a) Packing fraction

(b) Existing ratio of hexagonal structure

Fig. 5 Effects of ζ potential and Debye length on packing structure of dried particle bed.

条件 (No. 7, 9) よりも若干早い時期から接触力が増加し始める。しかし、その増加は ζ 電位が低い時よりも緩やかに進み、大きな電気二重層斥力により粒子間接触が頻繁に起こることを防いでいる。ここで、粒子間接触が規則的な構造形成に与える影響を明確にするために、乾燥により配向オーダーパラメータが $\phi_6 > 0.8$ の構造を形成した粒子と $\phi_6 < 0.2$ の構造を形成した粒子がそれぞれに乾燥過程で受けた粒子間摩擦力を調べた。Fig. 7 に No. 7 の条件における平均摩擦力の経時変化を示す。 $\phi_6 > 0.8$ の構造を形成した粒子は $\phi_6 < 0.2$ の不規則な構造を形成する粒子と比べて構造形成期間以前に受ける摩擦力が小さい。この傾向は No. 1, 3, 9 の条件についても同様に見られた。すなわち、粒子同士の接触時に生じる摩擦が規則的な構造形成の妨げになっていると考えられる。

(a) Condensation period

(b) During structure formation

Fig. 6 Variation with time of contact force between particles.

Fig. 7 Variation with time of friction forces acting on particles formed hexagonal and non-hexagonal packed structure.

したがって、デバイ長が小さい時は粒子間の接触が起きにくいため、また電位が高い時は徐々に粒子間接触が起きるために粒子が再配列しながら規則構造を形成する時間が十分に与えられて充填率の高い構造が得られたことがわかった。

3.1.2 粒子濃度

高濃度懸濁液の乾燥により高密度な粒子構造を得ることは、材料の高性能化に加えて蒸発させる液量が少ないために生産性の向上と乾燥プロセスにおけるエネルギーコスト削減につながる。そこで、懸濁液の粒子濃度が乾燥過程での粒子構造形成挙動に及ぼす影響について検討した。乾燥後に得られる粒子層の厚みを同じにするために粒子数を 4160 個で一定として液膜の厚みを変えて粒子濃度を変化させて、良分散性条件 B (Table 3) のもとで懸濁液の乾燥シミュレーションを行った。

Fig. 8 に粒子濃度と乾燥粒子層の粒子充填率との関係を示す。粒子濃度の増加にともなって 45 vol% 付近までは充填率が徐々に低下し、その後 65 vol% にかけて充填率が増加する傾向を得た。ここで乾燥過程での粒子の運動状態を評価するために、全粒子の速度分布から幾何標準偏差を求めて乾燥期間内で平均した値を Fig. 9 に示す。粒子濃度の増加にともなって粒子速度のばらつきが減少することから、高濃度になるほど粒子が自由に移動できる空間が減少して初期の粒子分散状態を維持したまま構造形成が進行すると考えられる。そこで、各粒子濃度における初期 (0 ms) の粒子分散状態

Fig. 8 Effect of particle concentration in suspensions on particle packing fraction of dried particle bed.

Fig. 9 Effect of particle concentration in suspensions on distribution of particle velocity.

Fig. 10 Effect of particle concentration of suspensions on orientational ordering degree of particles of initial state and dried particle bed.

と乾燥後の粒子構造との関係を明らかにするために、粒子構造の規則性を表す ϕ_c を求め Fig. 10 に示した。初期の分散粒子群は濃度の増加にともなう ϕ_c が増加する傾向にあり、高濃度になるにつれ粒子間距離の縮小にともなう電気二重層斥力の増加によって安定な規則構造を形成することがわかる。一方乾燥後の粒子構造は、30 vol%付近までは乾燥過程での粒子再配列により初期よりも規則性が増すが、30-50 vol%では再配列が十分に行われずに初期よりも規則性が低下し、50 vol%以上では初期構造の規則性が非常に高く再配列するだけの空間的自由度がないため初期の規則構造が維持されることがわかった。

以上より分散を維持した状態で初期濃度を 50 vol%以上に調整した懸濁液の乾燥では、10 vol%の希薄系懸濁液を乾燥させた場合よりもさらに充填率の高い粒子構造が得られる要因を明らかにした。

3.1.3 表面張力

微粒子は比表面積が大きいためその運動挙動には表面力の影響が大きく影響すると考えられる。そこで、液体の表面張力が微粒子懸濁液の乾燥挙動および粒子の構造形成に与える影響を検討する。

分散条件 C (Table 3) のもとで表面張力を単独に変化させて懸濁液の乾燥シミュレーションを行った。Fig. 11(a) に乾燥粒子層の充填率と表面張力の関係を示す。表面張力の増加にともなう充填率も増加している。さらに Fig. 11(b) に乾燥粒子層の高さ方向に対する充填率分布を示す。表面張力 σ が 0.100 N/m における充填率の波形は同時に図中に示した六方最密充填の波形と良く一致し規則的な 6 配位の層状構造を形成している。この規則的な層状構造は表面張力が減少するにつれて乱れていき、表面張力が 0.010 N/m では 0.100 N/m の時よりも層厚が粒子 1 個分 (0.5 μm) 程度増加していた。

このような構造の形成に対する表面張力による力の影響を詳細に検討するために、次式に示す粒子に作用する縦毛管力 F_{sv} と横毛管力 F_{sh} の経時変化を Fig. 12 に示す。懸濁液の濃縮時では横毛管力が働いているが、液面が固定された粒子層内部に侵入する 0.45-0.5 ms の期間になると縦毛管力も横毛管力とともに急激に増加し表面張力が大きいほどその増加割合も大きくなっていることがわ

かる。ここで、鉛直下向きを負とする粒子速度の鉛直成分を Fig. 13(a)に、全粒子の速度分布から求めた幾何標準偏差値を乾燥期間内で平均した値を Fig. 13(b)に示す。表面張力の増加にともなう粒子鉛直速度成分の変動が顕著となり粒子速度分布の偏差も大きくなっているため、粒子の再配列運動が活発になっていると考えられる。

したがって、表面張力が大きくなると液面が粒子層内部に侵入する時に縦毛管力が大きく増加し、粒子が鉛直方向へ急激に移動することで再配列が起きて、粒子層高さ方向に規則的な構造が形成され充填率が高くなることがわかった。また同時に、横毛管力も大きくなるために水平方向にも密に詰まった構造が期待できる。

(a) Average packing fraction

(b) Distribution in height direction

Fig. 11 Effect of liquid surface tension on particle packing fraction of dried particle bed.

(a) Condensation period

(a) Particle velocity

(b) During structure formation

(b) Geometric standard deviation of particle velocity

Fig. 12 Variation with time of vertical and lateral capillary forces.

以上より単一粒子層の規則性や緻密性には横毛管力が大きく影響することが報告されているが[17]、多層粒子構造の形成過程では縦毛管力が構造の緻密化に大きく影響することを明らかにした。

3.2 粒子特性の影響

3.2.1 粒子の濡れ性

表面張力とともに液体と粒子の親和性を表す粒子の濡れ性も粒子構造に大きく影響することが考えられる。そこで分散条件Dのもとで粒子表面と液面との接触角を 0-2.09 rad に変化させて懸濁液の乾燥シミュレーションを行った。各接触角において得られた乾燥後の粒子層の粒子充填率を Fig. 14 に示す。接触角が増加して粒子表面と液体の親和性が低下するにつれて充填率は減少し、とくに

Fig. 13 Effect of liquid surface tension on particle behavior during drying process.

Fig. 14 Effect of contact angle between gas-liquid interface and particle surface on particle packing fraction of dried particle bed.

Fig. 15 Vertical capillary force acting on particles with different contact angle during drying.

2.09 rad では急激に小さくなった。そこで Fig. 15 に各条件における縦毛管力の経時変化を示す。粒子層に液面が侵入すると縦毛管力が急激に増加するが、その値は接触角が大きくなるにつれて小さくなるのがわかる。3.1.3 に示したように縦毛管力が弱いと粒子の再配列が生じにくいために密に詰まらず疎な充填構造を形成する。

したがって液体との親和性が良い粒子を用いることで縦毛管力の作用が強くなり粒子が規則的に配列した高密度な粒子構造を得ることができる。

3.2.2 粒子表面粗さ

粒子同士の接触時に働く摩擦力が粒子構造の規則性と粒子充填状態に大きく影響していることを 3.1.1 で示した。そこで粒子間摩擦力の要因である粒子表面粗さが粒子構造に及ぼす影響を検討するために、摩擦係数を変化させて分散条件 E のもとで乾燥シミュレーションを行った。Fig. 16 に粒子充填率と摩擦係数の関係、Fig. 17 に液相中と気相中および気液界面上それぞれに存在する粒子に作用する摩擦力を平均し、乾燥終了まで積算した値を示す。摩擦係数の増加に伴わない充填率は低下するが、その変化率は比較的小さい。乾燥中の粒子構造は基板面上から形成し始め、その構造が全体の粒子層構造に大きく影響を及ぼすため[9]、基板面上に存在する粒子が構造を形成する時に摩擦の影響をどの程度受けているかが重要である。基板面上の粒子が規則構造を形成する時、液相中に存在する粒子には流体力学的相互作用力である潤滑力や電気二重層斥力が大きく作用する

Fig. 16 Effect of friction coefficient on particle packing fraction of dried particle bed.

Fig. 17 Difference of friction forces acting on particles in liquid, gas or on liquid surface.

ために、気相中に比べて作用する摩擦力は 2 桁程度小さくなる (Fig. 17)。そのため、摩擦係数の影響が顕著に表れず、粒子構造に対する粒子表面粗さの影響は比較的小さいことがわかった。

3.2.3 粒子径分布

粒子の単分散性が良いほど高密度な乾燥粒子層が得られることが経験的に知られている。しかし単分散性を厳しく要求することは微粒子生産プロセスにおいて限界がある。そこで、粒子径分布の影響を検討するために粒子径分布の幾何標準偏差値を 1.00625-1.4 まで変化させて分散条件 F のもとで乾燥シミュレーションを行った。Fig. 18(a) に乾燥粒子層の粒子充填率、(b) に粒子層高さ方向の充填率分布、(c) に粒子間接触点数を示す。幾

(a) Packing fraction

(b) Distribution of particle packing fraction

(c) Particle coordination number

Fig. 18 Effect of deviation of particle size distribution on packing structure of dried particle bed.

Fig. 19 Particle size distribution in each height sections of particle bed.

何標準偏差 σ_g が1.1以下では充填率と接触点数は単分散性が良くなるにつれてこれまでの経験的知見に一致して増加する傾向を得た。一方、 σ_g が1.1以上においては分布が広くなるにつれて接触点数の変化は少ないが、充填率は大きく増加した。ここで高さ方向の充填率分布 (Fig. 18(b)) の結果では分布が広くなるにつれて層状の規則構造からランダムで様な充填構造へと変化している。すなわち、分布が広くなると大きい粒子同士の間隙に小さい粒子が詰まることで充填率が増加したものと考えられる。そこで、粒子層内における分布状態を検討するために、幾何標準偏差が1.4の懸濁液を乾燥させて得られた粒子層を高さ方向に3分割して各領域で求めた粒子径分布を初期分布とともに Fig. 19 に示す。下部に充填されている粒子群の粒子径分布は初期分布と一致しているが、中部では小径粒子が増加し、上部では小径粒子が減少している。したがって、乾燥初期に上部にあった小径粒子は液面が粒子層内部に侵入するとともに粒子層内部に引き込まれて大粒子間の間隙を埋め、充填率の高い構造となったことがわかる。しかし、このように粒子径分布のある粒子群から得られる高密度な充填構造においてはその層内部に粒子径分布の偏りが生じ、均一でないことに注意が必要である。

4. 結 言

DEM と CIP 法を連成した粒子-液体-気体の三相間の相互作用を扱う微粒子懸濁液の乾燥シミュレーション法を用いて、懸濁液特性と粒子特性

が乾燥後の粒子構造に及ぼす影響を検討し、以下の結果を得た。

- 1) 懸濁液の分散状態を決定するデバイ長が小さくなると粒子間接触が起こり始める時期が遅くなり、また電位が高いと徐々に粒子間接触が起きるために粒子の再配列挙動が十分に行われて充填率の高い粒子構造が得られる。
- 2) 懸濁液の濃度が高くなるにつれて粒子運動が抑制され再配列が生じにくくなるためにある濃度までは充填率が低下するが、さらに高濃度になると懸濁液の調製段階で既に規則性の高い粒子構造が液中で形成され乾燥過程でその規則性を保ったままの高密度な粒子層が得られる。
- 3) 表面張力の大きい液体ほど粒子層内部に液面が侵入する時に毛管力が粒子に大きく作用して粒子が密に充填される。
- 4) 粒子と液体との親和性を良くするにつれて乾燥速度が遅くなり、さらに縦毛管力が強くなるために粒子が圧密されて高密度な粒子構造が得られる。
- 5) 表面が粗い粒子は摩擦力が増加するために乾燥粒子層の密度を減少させる傾向にあるが、液相中では粒子間に潤滑力が作用するために粒子構造に対する粒子表面粗さの影響は小さい。
- 6) 単分散性が悪いと充填率は低下し幾何標準偏差 1.1 で最も充填率が低くなるが、さらに粒子径分布が広がるにつれて小径粒子が大粒子間の隙間を埋めるために高密度な粒子構造が得られる。しかし、高密度であっても粒子径分布は粒子層内部で局所的に偏りが有ることに注意が必要である。

本手法により乾燥過程における刻々の粒子と流体の挙動ならびに作用力についての微視的知見が詳細に得られ、粒子構造形成メカニズムの正確な理解に基づく微粒子懸濁液乾燥プロセスの高精度な制御を可能とする。

謝 辞

本研究は JST、京都府地域結集型共同研究事業およびホソカワ粉体工学振興財団の協力によるものであり、ここに記して感謝の意を表する。

Nomenclature

b	: width on contact area between particles	[m]
D	: coefficient of drying rate equation	[s]
F_B	: Brownian fluctuation force	[N]
F_C	: contact force acting on particle	[N]
F_{coh}	: cohesion force	[N]
F_D	: drag force	[N]
F_{ele}	: electrostatic force	[N]
F_f	: force acting on fluid	[m/s ²]
F_{lub}	: lubrication force	[N]
F_{sh}	: lateral capillary immersion force	[N]
F_{sv}	: vertical capillary force	[N]
f_p	: particle and fluid interaction force	[m/s ²]
f_{sf}	: surface tension force	[m/s ²]
H_i	: relative distance between liquid surface and center of particle	[m]
I	: moment of inertia for sphere	[kg·m ²]
L	: center distance between two particles	[m]
m	: mass	[kg]
n_i	: coordination number	[-]
P	: pressure	[Pa]
p	: pressure of fluid	[Pa]
R_c	: vector from center of particle to contact point between particles	[m]
u	: velocity	[m/s]
RH	: relative humidity	[-]
r_p	: radius of particle	[m]
r_o	: radius of interface circle on a particle	[m]
T	: temperature	[K]
V_{mol}	: molar volume of liquid	[m ³ /mol]
V	: volume	[m ³]
W	: drying rate	[kg/m ² ·s]

Greek letters

α_2	: volume fraction of particle into fluid	[-]
β	: fluid-particle interaction coefficient	[kg/m ³ s]
δ	: diffusion layer thickness	[m]
ε_f	: void fraction	[-]
ϕ	: volume fractions of suspensions	[-]
ϕ_h	: existing ratio of hexagonal structures	[-]
φ_r	: coefficient of rolling friction	[-]
κ	: curvature of liquid surface	[1/m]
κ_e	: inverse of Debye length	[1/m]
μ_f	: viscosity of fluid	[Pa·s]
θ_{pl}	: contact angle of liquid-particle surface	[rad]
θ_{ij}	: angle between vector on j particle from i particle and reference vector	[rad]
ρ_f	: density of fluid	[kg/m ³]
σ	: surface tension coefficient of liquid	[N/m]
σ_g	: geometric standard deviation of particle size	

	distribution	[-]
ω	: angular velocity	[rad/s]
ψ	: slope angle of liquid surface on particle	[rad]
Subscripts		
f	: fluid	
l	: liquid	
n	: normal direction	
p	: particle	
t	: tangential direction	
v	: vapor	

参考文献

- [1] Descamps, M., Mascart, M. and Thierry, B., How to Control Cracking of Tape-Cast Sheets, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.74, 89-92 (1995).
- [2] Nagata, K., Dynamic Viscoelastic Measurements of Suspensions for the Drying Process in Tape Casting, J. Ceram. Soc. Japan, Vol.100, 1352-1356 (1992).
- [3] Zhang, J. X., Jiang, D. L., Tan, S.H., Gui, L. H. and Ruan, M. L., Aqueous Process of SiC Green Sheets II - Binder and Plasticizer -, J. Mater. Res., Vol.17, 2019-2025 (2002).
- [4] Mori, T., Yamada, T., Tanaka, T., Katagiri, A. and Tsubaki, J., Effects of Slurry Properties on the Crack Formation in Ceramic Green Sheets during Drying, J. Ceram. Soc. Japan, Vol.114, 823-828 (2006).
- [5] Ozawa, K., Nishitani, E. and Doi, M., Modeling of the Drying Process of Liquid Droplet to Form Thin Film, Jpn J. Appl. Phys. 44, 4229-4234 (2005).
- [6] Liang, H., Shinohara, K., Minoshima, H. and Matsushima, K., Analysis of Constant Rate Period of Spray Drying of Slurry, Chem. Eng. Sci., 56, 2205-2213 (2001).
- [7] Yamamura, M., Uchinomiya, T., Mawatari, Y., Kage, H., Asymmetric surface roughness formation on moving nonisothermal liquid coatings, International Polymer Processing, Vol.22, 22-26, (2007).
- [8] Fujita, M. and Yamaguchi, Y., Development of Three-Dimensional Structure Formation Simulator of Colloidal Nanoparticles during Drying, J. Chem. Eng. Japan, Vol.39, 83-89 (2006).
- [9] Nishiura, D., Shimosaka, A., Shirakawa, Y. and Hidaka, J., Simulation for Drying Behavior of Suspensions Containing Fine Solid Particles Using DEM and CIP method, Kagaku Kogaku Ronbunshu, Vol.34, 321-330 (2008).
- [10] Yabe, T., Xiao, F. and Utsumi, T., Constrained Interpolation Profile Method for Multiphase Analysis, J. Comput. Phys., Vol. 169, 556-593 (2001).
- [11] Kawaguchi, T., Tanaka, T. and Tsuji, Y., Numerical Simulation of Two-Dimensional Fluidized Beds Using DEM (The Case of Spouted Bed : Comparison between 2-D Model and 3-D model), Nihon Kikaigakkai Ronbunshu, Vol.61, 3169-3175 (1995).
- [12] Brackbill, J. U., Kothe, D.B. and Zemach, C., A Continuum Method for Modeling Surface Tension, J. Comput. Phys., Vol.100, 335-354 (1992).
- [13] White, L. R., Capillary rise in powders, J. Colloid Interface Sci., Vol.90, 536-538 (1982).
- [14] Cundall, P. A. and Strack, O. D. L., A Discrete Numerical Model for Granular Assemblies, Geotechnique, Vol.29, 47-65 (1979).
- [15] Israelachvili, J. N., Intermolecular and Surface Forces, 2nd ed., pp. 246-249, Academic Press, New York, USA (1992).
- [16] Yamamoto, S., Analysis of Microstructure of Particle dispersed Fluid by Particle Simulation Method, R&D Review of Toyota CRDL, Vol.33, 63-69 (1998).
- [17] Nishikawa, H., Maenosono, S., Yamaguchi, Y. and Okubo, T., Self-assembling Process of Colloidal Particles into Two-dimensional Arrays Induced by Capillary Immersion Force - A Simulation Study with Discrete Element Method -, J. Nanoparticle Res., Vol.5, 103-110 (2003).