研 究

多孔質体中への液体の浸透過程に関する 2, 3 の考察*

横 田 勝**, 原 章***
大 畑 元 嗣****, 三 谷 裕 康**

Masaru Yokota, Akira Hara, Mototsugu Ohata and Hiroyasu Mitani: Some Considerations on the Process of Penetration of Liquids into Porous Bodies

A more developed differential equation of penetration of liquids into porous bodies has been derived, and the solution has been obtained on some reasonable assumptions for simplification. The validity of the solution was also discussed by comparing with the experimental results:

The rigid solution of penetration of liquids into porous bodies was given as

$$t = \frac{\eta \cdot T^2 \cdot h_{\infty}}{C_s \cdot p \cdot R_p^2 \cdot \rho \cdot g} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{h}{h_{\infty}} \right)^n,$$

and when $n=2$, the approximate solution was

$$h = \frac{2}{T} \left(\frac{C_s \cdot p \cdot \gamma \cdot \cos \theta_{\infty}}{\eta} \cdot R_p \right)^{1/2} \cdot t^{1/2},$$

where h and t ; height of liquid penetrated at time t , η , γ and ρ ; viscosity, surface tension and density of liquid, respectively, R_p ; hydraulic radius, T ; tortuosity, C_s ; shape factor of voids, p ; porosity, θ_{∞} ; equilibrium contact angle of liquid against solid, h_{∞} ; equals to $2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta_{\infty} / R_p \cdot \rho \cdot g$.

From the comparison of theoretical considerations with experimental results it was confirmed that the first rigid solution might be available to the entire range of penetration of liquids into porous bodies and the second approximate solution was only available to the early stage of the penetration process.

(Received January 19, 1979)

I 緒 言

多孔質体中への液体の浸透過程に関する研究は、農学、土壌工学、化学、粉体工学、粉末冶金学などの立場から多くの研究者たちが考察、検討を加えてきた^{1)~4)}が、その機構を正確に把握するに到っていないのが現状である。したがって本研究では今まで明らかにされている理論を簡単に総括し、さらに信頼性の高い理論に発展すべく検討を加え、多孔質体中への液体の運動を表現するより妥当な速度式を導入することを試みた。なお筆者らは粉末冶金学の立場から、主として金属多孔質体中への液体金属および合金の溶浸速度を実測し、新しく導入した理論式の妥当性を検討した。

II 運動方程式の導入とその解

多孔質体中への液体の浸透に関する研究はすでに前述べたように多方面からの検討がなされてきたが、とくに化学工学の立場から Carman⁵⁾ が Darcy⁶⁾ の基本的原理を拡張した Kozeny⁷⁾ の式をさらに発展させ、土粒子中

への水の浸透過程を検討したいいわゆる Kozeny-Carman の式¹⁾が有名であり、我々もこの式を出発とし、金属焼結体中への液体金属および合金の溶浸に応用することを試みた。

以下 Kozeny-Carman の式を簡単に説明し、溶浸機構を表現する速度式を導くことにする。ただしこの場合の仮定として、(1)溶浸の駆動力は毛細管力と重力のみが関与し^{8)~11)}、重力は当然ながら毛細管力も常に一定とする。(2)液は層流をなして多孔質体へ浸透する。とした。なお以下の説明では簡単のために液体表面に多孔質体を上部から接触させた場合について述べる。

管の半径が一定で真直な毛細管中への液体の平均浸入速度、 v 、は Hagen-Poiseuille の法則を用いると、

$$v = R^2 P / 8 \eta h, \quad (1)$$

* 昭和50年11月、昭和52年11月本協会秋季大会にて発表、昭和54年1月19日受理

** 大阪大学工学部金属材料工学科、〒565 吹田市山田上

*** 大阪大学大学院、現在三井金属鉱業(株)

**** 大阪大学大学院、現在日本粉末合金(株)

ただし, R : 毛管半径, P : 液体にかかる力, η : 液体の粘性係数, h : 液体の浸透深さである.

式 (1) を多孔質体に適用するためにはつぎに列記する各項目を考慮する必要がある.

(i) 多孔質体中の空隙の形状は単純な管状ではなく, その形状は粉体の形態と空隙の分布ならびにそれらの連結の様子によって決定される. すなわちこれらを C_s (形状係数) ならびに T (毛管屈曲度) $= h_e/h$ とする. ただし, h_e : 有孔流路長, h : 見かけ流路長.

(ii) 見かけの流速 (V) は実際には粉末の空隙中の平均流速 (v) ではなく, 空隙率 (p) を多孔質体の単位体積当りの空隙容積と定義すれば,

$$V = p \cdot v \quad (2)$$

(iii) 多孔質体中の相互に連絡し合った空隙を毛細管とみなす場合, 半径の評価法として水力半径¹²⁾ (R_p) を導入する. すなわち粉体の比表面積を S (cm^2/cm^3) とすると,

$$R_p = p/S \cdot (1-p). \quad (3)$$

以上の各項目を考慮することにより, 式 (1) を多孔質体の場合に拡張すると, 次式ようになる:

$$V = \frac{C_s}{\eta T^2 S^2} \cdot \frac{p^3}{(1-p)^2} \cdot \frac{P}{h}. \quad (4)$$

これが Kozeny-Carman の関係式である.

さて式 (4) 中の P は溶浸の駆動力であり, 毛管力と重力だけを考慮すれば十分なることがすでに明らかとなっている⁹⁾¹¹⁾. したがって液先端部 (メニスカス) の形状が球の一部であると仮定すると,

$$P = (2\gamma \cos \theta / R_p) - \rho g h, \quad (5)$$

ここで, γ : 液の表面張力, ρ : 液体の密度, g : 重力加速度, である. また θ は固-液間の接触角であり, 時間依存性を無視し得る場合には平衡接触角 (θ_∞) を採用すれば良いが, 時間依存性を無視し得ない場合には次式で示す時間依存接触角 (θ_t) を導入する必要がある^{9)~11)}. すなわち

$$\cos \theta_t = \cos \theta_\infty [1 - A \exp(-Bt)], \quad (6)$$

ここで A および B は系に特有の定数である. したがって

(i) 接触角の時間依存性を無視し得る場合 ($\theta = \theta_\infty$) に

は式 (4) に式 (5) を代入すると,

$$h \frac{dh}{dt} = \frac{C_s \cdot p \cdot R_p^2}{\eta \cdot T^2} \left(\frac{2\gamma \cos \theta_\infty}{R_p} - \rho g h \right). \quad (7)$$

(ii) 接触角の時間依存性を無視し得ない場合 ($\theta = \theta_t$) には式 (4) に式 (5) および式 (6) を代入すると,

$$h \frac{dh}{dt} = \frac{C_s \cdot p \cdot R_p^2}{\eta \cdot T^2} \times \left[\frac{2\gamma \cos \theta_\infty [1 - A \exp(-Bt)]}{R_p} - \rho g h \right]. \quad (8)$$

式 (7) の解は初期値として $t=0$ のとき $h=0$ を考慮すると,

$$t = \frac{\eta \cdot T^2 \cdot h_\infty}{C_s \cdot p \cdot R_p^2 \cdot \rho \cdot g} \left(\ln \frac{h_\infty}{h_\infty - h} - \frac{h}{h_\infty} \right), \quad (9)$$

ただし $h_\infty = 2\gamma \cos \theta_\infty / R_p \rho g$ である.

いま $-1 < x \leq 1$ の時には

$$\begin{aligned} \ln(1+x) &\doteq x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots \\ &+ (-1)^{n-1} \cdot \frac{1}{n} \cdot x^n + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

であるから, $x = -(h/h_\infty)$ とすると式 (9) は

$$t = \frac{\eta \cdot T^2 \cdot h_\infty}{C_s \cdot p \cdot R_p^2 \cdot \rho \cdot g} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{h}{h_\infty} \right)^n. \quad (9')$$

上式で $n=2$ とすれば,

$$h = \frac{2}{T} \left(\frac{C_s \cdot p \cdot \gamma \cdot \cos \theta_\infty}{\eta} \cdot R_p \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (11)$$

となり, 金属焼結体中への液体金属の溶浸に関する Rhines ら⁹⁾が提案した

$$h = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\gamma \cdot \cos \theta}{2\eta} \cdot R_p \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (12)$$

をさらに厳密に表現したことになる.

なお接触角の時間依存性が無視し得ない場合の速度方程式は式 (8) に示したとおりであるが, この方程式は一般解を持たないので我々は Runge-Kutta の方法を採用してコンピューターにより解析した.

III 実験方法

実験に供した多孔質体用粉末はガラス, 鉄および銅であり, それらの諸性質を Table 1 に示す. 各多孔質体とも内部の密度分布を均一にするために圧粉せず, ガラス粉および銅粉では黒鉛製割型に, 鉄粉ではアルミナ管に

Table 1 Characteristics of powders and conditions of sintering for this experiment.

Powders	Particle size (mesh)	Specific surface (cm^2/cm^3)	Sintering temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Sintering time (hr)	Atmosphere	Porosity (%)
Glass	150-200	470	680	1.0	Air	30.5
Copper	100-250	9200	700	1.0	H ₂	58.0
	-300	2200				58.0
Iron	150-200	4100	1100	1.0	H ₂	54.0

Table 2 Conditions of penetration adopted in this experiment.

Porous solid materials	Liquid materials	Condition of penetration	
		Temperature (°C)	Atmosphere
Glass	Water	25	Air
Cu	Sn Sn-4.5% Cu	350	H ₂
Fe	Cu Cu-5% Fe	1120	H ₂
	Pb-2% Sn	1150	
	Pb-1% Sn -1% Cu		

入れて振動だけを与えた後、焼結した。焼結条件ならびに焼結体の多孔率も Table 1 に同時に示してある。一方浸透液または溶浸剤としては、ガラス多孔質体に対して微量の赤インクを純水に添加して着色した水を、鉄多孔質体に対して純 Cu, Cu-5wt% Fe, Pb-2wt% Sn および Pb-1wt% Sn-1wt% Cu を採用した。これら溶浸剤として用いた原料の純度はそれぞれ Cu: 99.99% 以上, Fe: 99.9% 以上, Pb: 99.99% 以上, Sn: 99.96% 以上であった。浸透ならびに溶浸の実験条件を一括して Table 2 に示す。実験装置は、基本的にはすべて同一の縦型であり、下方に浸透液または溶浸剤を静置し、上方から多孔質体をつり下げ、液に接触させる方法を採用した。

IV 実験結果

すでに述べたように本実験では、固-液間で相互反応がなく、しかも多孔質体中の空隙構造を単純化し得るガラス-水系および溶浸中に固-液間で相互反応が同時に進行すると思われる Fe-Cu 系, Fe-Pb 系ならびに Cu-Sn 系を対象にした。Photo. 1 は多孔質体の骨格部を示す走査電顕写真を示し、(a), (b) および (c) はそれぞれガラス球状粉、噴霧鉄粉および噴霧銅粉を Table 1 による条件で焼結した後のものである。(a) に示すようにガラス球

Fig. 1 Theoretical and experimental relation between the height of water penetrated into glass sintered bodies and time of penetration at the temperature of 25°C.

は完全球形をなし、粒子間にはかなり成長したネックが認められる。(b) および (c) はそれぞれ鉄および銅多孔質体内部の様子を示したものであるが、使用した鉄および銅原料粉は Table 1 に示したように粒度分布は異なるにもかかわらず、同一の製造法である噴霧法によったため各粒子の表面形状は類似している。ただし Table 1 に示したように、鉄多孔質体の方は銅多孔質体に比較して焼結温度が相対的に高いので、粒子表面はわずかに平滑化が進行している。

以上のような粒子形状または空隙構造を有する多孔質体への液体の浸透または溶浸挙動を追求した。なお本実験に採用した各種液体の物性値ならびにその他の計算に必要な各種定数を Table 3 に一括して示してある。

まず固-液間で相互反応が伴わないガラス-水系について室温の約 25°C で得られた浸透の時間と高さの関係を Fig. 1 に示す。なお図中の●印および○印は実測値であり、白色のガラス多孔質体に微量の赤インクで着色した水を浸透させ、その前線を連続して測定した。また実線は次項の考察で他の系とともに一括して詳述する計算による結果を示してある。

Photo. 1 Topographs of glass (a), iron (b) and copper (c) sintered bodies used in this experiment.

Table 3 Numerical values for calculating the rate of penetration of liquids into porous bodies.

Liquid materials	Temperature (°C)	Viscosity (cp)	Surface tension (dyne/cm)	Density (g/cm ³)	Equilibrium wetting angle (θ_∞ , rad)	Constants ^{(17)(18)**}	
						E	F
Water	25	0.89 ⁽¹³⁾	71.96 ⁽¹⁵⁾	0.997 ⁽¹⁹⁾	0.1361 ⁽¹¹⁾	0.168	4.66
Cu (Cu-5% Fe)	1120	4.04 ⁽¹⁴⁾	1294.5 ⁽¹⁶⁾	7.962 ⁽²⁰⁾	0.0436 ⁽¹¹⁾	0.81	0.02
Sn (Sn-4.5% Cu)	350	1.47 ⁽¹⁴⁾	549.1 ⁽¹⁶⁾	6.89 ⁽²⁰⁾	0.571 ⁽¹⁷⁾	0.037	0.016
(Pb-2% Sn)	650	1.49 ^{(14)*}	425.0 ^{(16)*}	10.55 ⁽²⁰⁾	1.344 ⁽¹⁸⁾	0.134	0.002
(Pb-1% Sn) (-1% Cu)	700	1.38 ^{(14)*}	443.0 ^{(16)*}	10.54 ⁽²⁰⁾	1.379 ⁽¹⁸⁾	0.040	0.006

*: Extrapolated, **: $\cos\theta_t = \cos\theta_\infty (1 - E \exp(-Ft))$.

Fig. 2 Theoretical and experimental relations between the height of infiltrant (Cu or Cu-5% Fe) impregnated into iron sintered bodies and time of infiltration at 1120°C.

続いて Fig. 2 は溶浸温度 1120°C における Fe-Cu 系に関する結果であり、前と同様●印および○印は実測値を、実線は計算による結果を示す。ただし溶浸高さ方向の先端部は水平ではなく、凹凸がはげしかったので各時間における溶浸した多孔質体の重量増加を測定し、多孔質体の多孔率で除した値をもって真の溶浸高さとし、以後の実験でもすべてこのような方法を採用した。

Fig. 3 Theoretical and experimental relations between the height of infiltrant (Sn or Sn-4.5% Cu) impregnated into copper sintered bodies and time of infiltration at 350°C.

つぎに Fig. 3 は Cu-Sn 系の溶浸温度 350°C に関する結果であり、●印、×印および○印はすべて実測値であり、実線は前と同様、計算による結果を示す。

最後に、Fig. 4 は鉄多孔質体に Pb-2wt%Sn および Pb-1wt%Sn-1wt%Cu 合金を溶浸させた場合の結果であり、溶浸温度は前者では 650°C、後者では 700°C とした。また実線および破線はともにそれぞれの計算による結果を示す。

すでに Fe-Cu 系の項で述べたように、溶浸層の先端部は平滑でなく、多孔質体内で不飽和部分²¹⁾が生ずることが予想された。Photo. 2 (a) はその一例を示すものであり、溶浸剤が満たされていない不飽和領域²¹⁾が存在している。一方溶浸層の下部では Photo. 2 (b) で示すように、溶浸剤が空隙部を完全に満たしている。ただし、上部の Photo. 2 (a) に比較して鉄粒子の表面、とくに突起部は銅液体中に溶解し、粒径が減少しているのがわかる。Cu-Sn 系では Photo. 2 (c) および (d) で示すように、溶浸層の上部は比較的に不飽和領域²¹⁾は少ないが、Fe-Cu 系の場合と同様、溶浸層の先端部ほど、溶浸剤 (Sn) 中への骨格部 (Cu) の溶解量は増加する。

Fig. 4 Theoretical and experimental relations between the height of infiltrant (Pb-2% Sn or Pb-1% Sn-1% Cu) impregnated into iron sintered bodies and time of infiltrant at the temperature of 650°C and 700°C respectively.

Photo. 2 Microstructures of copper infiltrated iron sintered bodies ((a) and (b)) and tin infiltrated copper sintered bodies ((c) and (d)). ((a) and (c); upper side of specimen, (b) and (d); lower side of specimen).

V 考 察

溶浸機構に関して大淵ら⁴⁾は毛細管の役割を果たすべく空隙構造を、通気度係数を導入することによって表現しようと試み、溶浸量が近似的に時間の放物線則に従うことを示した。一方我々は空隙構造をさらに厳密に把握することを目的として、毛管の屈曲度 (T)、粉末の形態により表現される空隙の形状係数 (C_s)、空隙率 (p) および水力半径 (R_p)¹²⁾ を導入した。ここで空隙率 (p) は実験的に容易かつ正確に測定できるのであるが、後の毛管屈曲度 (T) ならびに形状係数 (C_s) に関しては多くの研究者たちが検討を加えている⁵⁾⁷⁾が、諸説紛々の感がある。したがって我々は従来、より妥当とみなされてきた $T' = \sqrt{2}^{1)}$, $C_s = 0.4^{1)22)}$ を採用することにした。また水力半径 (R_p)¹²⁾ は式 (3) で示されるように多孔質体の空隙率 (p) と粉体の比表面積 (S , cm^2/cm^3) で与えられ、本実験でとりあげた多孔質体の水力半径¹²⁾ も信頼し得る空隙率と比表面積が得られる場合には、以上に述べた各項目を考慮すると浸透高さ (h) と時間 (t) の関係は次のように簡略化される:

$$t = 5\eta h_{\infty} / p R_p^2 \rho g \cdot \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} (h/h_{\infty})^n, \quad (9)''$$

$n=2$ のとき、

$$(11)$$

$$h = 2/\sqrt{5} \cdot (p \gamma \cos \theta_{\infty} / \eta \cdot R_p)^{1/2} \cdot t^{1/2}, \quad (11)'$$

ただし前と同様、 $h_{\infty} = 2 \gamma \cos \theta_{\infty} / R_p \rho g$, $R_p = p / S (1 - p)$ である。

ところで本実験で取り上げたすべての系について固-液間の時間依存接触角を考慮して式 (8) を用いてコンピューターにより計算した結果は、接触角の時間依存性を無視し得る式 (7), (9), (9)' および (9)'' より得られた結果とほとんど一致した。すなわち以上により多孔質体中への液体の浸透過程は接触角の時間依存性を考慮する必要はないとみなせる。一方Ⅲですでに述べたように式 (9), (9)' および (9)'' の近似解は式 (11) または (11)' で与えられる。すなわち水または液体金属の浸透高さは時間の平方根に比例することが予測されるので、本実験で取り上げた各系につき得られた実測値と式 (11) または (11)' より得られた計算値を一括して Fig. 5 に示す。ガラス-水系については浸透の初期段階で、Fe-Cu 系、Fe-Pb 系および Cu-Sn 系では本実験で行った時間の全領域で浸透高さが時間の平方根に比例することが確かめられた。ただし式 (11) または (11)' によると浸透高さは数式の上では時間の経過とともに無限に大となり、現実には起り得ず、その一例としてガラス-水系の約 $10 \text{ sec}^{1/2}$ 以上で直線から偏倚することが示された。したがって以上の結果より浸透または溶浸の、比較的に初期の段階では式

Fig. 5 Theoretical and experimental relations between the height of liquids penetrated into porous bodies (solid lines; calculated from equation (11), ●, ○ and ×; experimental points).

(11) または (11)' が近似的に成立し、時間が比較的長い場合には式 (9), (9)' または (9)'' が成立すると考えるのが妥当である。

最後に、Fig. 3 および 5 の一部で示したように、Cu 多孔質体用に使った原料粉末の粒度を変えた場合にも Sn の溶浸速度はほとんど同一となった。すなわち Cu 粒度の変化にかかわらず、単一時間における溶浸高さはほとんど一定とみなすことができた。この原因は Photo. 1 (c) から推察されるように、銅粒子表面の凹凸状態は粒度にほとんど関係なく類似しており、また水力半径 (R_p)¹²⁾ は式 (3) で示したように空隙率と比表面積だけで表現し得るから、多孔率 (p) が一定であれば粒子表面の凹凸がはげしいもの、すなわち比表面積が大きい粒子を使った多孔質体ほど溶浸性は低下することになる。なお粒子表面の形態と溶浸性との関連性については大淵ら²³⁾と LEZANSKI ら²⁴⁾が相反した結論を報告しているが、本研究の結果は大淵ら²³⁾の結果と符合する。

VI 結 言

多孔質体中への液体の浸透過程に関する速度方程式を導出するとともにその解を求め、ガラス-水系および固体金属-液体金属系 (Fe-Cu 系, Fe-Pb 系, Cu-Sn 系) に関する実験値との比較検討を行った、得られた結果はつぎのとおりである：

多孔質体中への液体の速度方程式は

$$h \cdot \frac{dh}{dt} = \frac{C_s \cdot R_p^2 \cdot p}{\eta \cdot T^2} \left(\frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta_\infty}{R_p} - \rho \cdot g \cdot h \right) \quad (i)$$

で与えられ、その厳密解は

$$t = \frac{\eta \cdot T^2 \cdot h_\infty}{C_s \cdot p \cdot R_p^2 \cdot \rho \cdot g} \cdot \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{h}{h_\infty} \right)^n, \quad (ii)$$

また近似解は $n=2$ とすると、

$$h = \frac{2}{T} \cdot \left(\frac{C_s \cdot p \cdot \gamma \cdot \cos \theta_\infty}{\eta} \cdot R_p \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (iii)$$

で与えられる。多孔質体と浸透液または溶浸剤との間における接触角の時間依存性は無視し得、また固-液間の相互反応の有無に関係なく式 (ii) が成立する。また浸透または溶浸の初期段階では式 (iii) が近似的に成立することを確認した。

文 献

- 例えば集成本として。
P. C. Carman: Flow of Gases through Porous Media, Butterworths Scientific Publications, London, (1956), 11.
- 久保, 水渡, 中川, 早川: 粉体, 丸善, (1972), 829.
- K. A. Semlak and F. N. Rhines: Trans. AIME., **212** (1958), 325.
- 大淵, 渡辺: 粉体および粉末冶金, **16** (1970), 351.
- P. C. Carman: Trans. Instn. Chem. Engrs., **15** (1937), 150.
- H. P. G. Darcy: Les Fontaines Publiques de la ville de Digin, Paris, (1856).
- J. Kozeny: S. B. Akad. Wiss. Wien, **136** (1927), 271.
- J. R. Ligenza and R. B. Bernstein: J. Am. Chem. Soc., **73** (1951), 4636.
- H. Schonhorn, H. L. Frisch and T. K. Kwei: J. Appl. Phys., **37** (1966), 4967.
- S. Newman: J. Colloid and Intf. Sci., **26** (1968), 209.
- 横田, 原, 三谷: 日本金属学会投稿中。
- 例えば, J. M. Kay (井上, 山口共訳): 流れ学, 培風館, 230.
- 東京天文台編: 理化年表, 丸善, (1977), 物27.
- 飯田, 森田, 竹内: 日本金属学会誌, **39** (1975), 1169.
- 文献 (12), 物29.
- 笠間, 飯田, 森田: 日本金属学会誌, **40** (1976), 1031.
- 横田, 野瀬, 高ノ, 三谷: 日本金属学会誌投稿予定。
- 三谷, 横田, 原, 原田: 粉体粉末冶金協会昭和50年秋期 (名古屋)大会講演概要集, p. 28.
- 文献(12), 物22.
- D. J. Steinberg: Met. Trans., **5** (1974), 1341.
- 例えば, 文献 (1), 41.
- 山崎不二夫監修: 土壌物理, 養賢堂, (1971), 98.
- 大淵, 渡辺: 粉体および粉末冶金, **16** (1970), 356.
- J. Lezanski and W. Rutkowski: Plansee. Pulvermet., (1975), 195.