粉体の付着・凝集性に対する温度の影響*

西 野 操** 荒 川 正 文*** 水 渡 英 二***

The Effect of Temperature upon the Adhesive Properties of Powder

by

Misao NISHINO, Masafumi ARAKAWA and Eiji SUITO

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji)

Some properties of powder beds, *i.e.* “viscosity” of powder in a vibrating state, their packing density, the angle of repose and shearing stress, were measured at a range from room temperature to about 300°C. α -alumina powders with several kinds of particle sizes and spherical glass powder were used as the samples.

Increasing the temperature in the range higher than 100°C, in which moisture was considered not to be effective upon the adhesive properties of these powders, the “viscosity” and the angle of repose increased and the packing density decreased. These results suggest that the attractive force between the particles increases with the increase of temperature as has been verified by the shearing tests.

The theoretical calculation of sedimentation volume, which was studied by Nakagaki *et al.* for the packing density in relation to the adhesive probability of particles, P , was applied to the packing density in a heated state in order to obtain the quantitative relation between the attractive force and temperature. On the basis of an assumption that P was given as a function of $k\alpha D/mv$, where k , α , D , m and v were respectively shape factor, temperature factor, particle size, mass of the particle and sedimentation velocity of particle in hot air, the relation between α and absolute temperature T was obtained in the following equation.

$$\log \alpha = aT/T_m - b$$

In this equation, T_m was the absolute temperature of melting point of the sample. The constant a was found to be the same one for α -alumina and glass powder.

The effects of temperature upon the angle of repose and the “viscosity” of powder were systematically interpreted in terms of the temperature factor α obtained from the above equation.

(Received Feb. 6, 1969)

1 緒 言

粉体の付着、凝集性に対する温度の影響はあまり研究されていない。回転粘度計を用いて振動状態での粉体層の“粘度”を測定するとき、粉体層の温度を変えると“粘度”が変化することはすでに報告した¹⁾。この現象は、粉体粒子間の付着、凝集性が温度によって影響されるためと考えられる。粉体の流動性が温度によって変わることは現場的な現象ではいくつか認められているが、系統的な研究は行なわれていないようである。この研究では、粉体の付着、凝集性に支配される諸現象、すなわち見掛け密度、安息角およびせん断応力に対する温度の影響を検討し、その機構に対する考察を試みた。その結果について報告する。

2 実 験

2・1 試 料

試料粉体としては粒度の異なる数種の α -アルミナ（商品名：ホワイトアランダム、富士見研摩剤工業（株）、以下 WA と略称）およびガラス球粉末（住友 3 M, No.986）を用いた。粒子の大きさは Table I に示すとおりである。

Table I. Sample and its particle size.

Sample	Particle size* $D(\mu)$
WA 400	20.4
WA 800	12
WA 1000	8.7
WA 1200	7.6
WA 2500	5.1
WA 3000	3.5
Glass 3 M	24

* By air permeability method

* 原稿受理 昭和44年2月6日

** 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄

*** 正 会 員 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄

2・2 装置

振動状態での流動性の測定にはすでに報告したとおり、ストーマ形粘度計を用いた。パイプレータに取り付けた試料容器は、外筒の回りをマントルヒータで加熱するようにしてある。本研究ではパイプレータに加える電圧を100Vで一定とし、加熱温度のみを変えた。“粘度”の測定法は前に報告したとおりである。

見掛け密度の測定には Fig. 1 (a) のように、縦型電気炉の中に内容量約 10 cc の容器をおき、周囲にリボンヒータを巻きつけた金属製ふるいで試料粉体を散布し、たい積した過剰の粉を除いて重量を測定する方法を用いた。ふるい内の粉体層の温度と炉内の温度はほぼ同じである。容器の容量は水銀を用いて測定し、測定温度により容積補正を行なった。

Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus.

安息角の測定は上記装置を用いて炉内に直径 2.2cm の金属製円板をおき、この上にふるいを通して粉をたい積させ、その高さを測定して円板の半径に対する高さの比から安息角を計算して求めた。

せん断応力の測定は Fig. 1 (b) のような一面せん断試験器を用い、試料筒を加熱できるようにした。せん断面の断面積は 2 cm^2 である。

3 結果

3・1 振動状態における流動性

試料粉体の温度を変えたとき、流動曲線は Fig. 2 に示したように変化する。すなわち温度が上がるほど流動性が低下する。前報で述べたように、荷重が大きくなるとすべりが起こるので、すべりの起こらない範囲で一定のすべり速度 ($R=0.2$) における見掛けの“粘度” η_a を求め、 η_a の温度による変化を示すと Fig. 3 のようになった。粒子径の大きい試料では温度による変化が少ないが、粒子径が小さくなるとこの変化が大きくなり、いずれも温度が高くなるほど η_a が大きくなっている。

3・2 見掛け密度

見掛け密度の温度による変化は Fig. 4 に示すとおり

Fig. 2. The effect of temperature upon the flow properties of the powder.

Fig. 3. The relation between temperature and apparent "viscosity" of powders in vibrating state.

Fig. 4. Variation of the packing density with temperature.

り、WA では粒子径が大きいほど見掛け密度が大きい、いずれも 100°C くらいに極大があって、温度が高くなるほど見掛け密度が減少している。すなわち温度が高くなるほど空隙の多いかさ高い構造になる。 100°C 以下で見掛け密度が低いのは湿度による含有水

分の影響であると思われる。このような変化は WA だけでなく、ガラス球粉末についても同様であった。

3・3 安息角

安息角の温度による変化は Fig. 5 に示すとおりで、見掛け密度とは逆に、室温から温度を上げていくと安息角が小さくなり、ゆるやかな極小を経た後 200°C くらいからふたたび上昇する。また粒子径が小さい試料ほど安息角が大きいことはすでに報告したとおりである。

Fig. 5. Variation of the angle of repose with temperature

3・4 せん断応力

Fig. 6 (a) は WA 1000 についてのせん断試験の結果である。荷重 $W(g)$ とせん断応力 $F(g)$ との関係はほぼ直線になった。この直線に Coulomb の式

$$F = \mu W + C \quad (1)$$

を適用して、縦軸を切る値 C から粒子の接点 1 個あたりの凝集力 C_p を求めた。すなわち Rumpf の式

$$C_p = C/K_0 \quad (2)$$

$$K_0 = \frac{(1-\epsilon)n}{\pi} \cdot \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

を用い、粒子の平均配位数 n は $\epsilon \sim n$ 関係式より求めて C_p を計算した。ただし D は粒子径、 ϵ は空隙率で

Fig. 6. (a) The relation between shearing stress and load. (b) Variation of attractive force at a contact point between the particles with temperature.

ある。その結果 Fig. 6 (b) に示すように粒子の凝集力 C_p は温度が上がるとともに大きくなることが確かめられた。

ガラス球粉末によるせん断試験結果は Fig. 7 (a) に示す。WA と同様に温度が高くなるに従ってせん断応力が大きくなっていくが、200°C 以上では測定値がばらつき C の値も大きくなる。粒子接点 1 個あたりの凝集力 C_p を求めてその温度依存性を示すと Fig. 7 (b) のようになった。温度上昇とともに凝集力 C_p は増大するが、200°C を越すとほぼ一定値に近づく。これはガラスは軟化点が低いので、このような空隙率の小さい状態ですでに一部融着が起きているためではないかと考えられる。

Fig. 7. (a) The relation between shearing stress and load. (b) Variation of attractive force at a contact point of particles with temperature.

4 考 察

以上の実験の結果から、温度が上昇すると粒子間凝集力が増大すると考えられる。すなわち、振動状態における粉体の“粘度”が大きくなることは、粒子の大きさが同じであれば粒子間の相互作用力が増大したためと考えられる。また、粉体の充てん性が粒子間凝集力と粒子自身の重さ（慣性力）とのつりあいによって支配されることは、これまでにもいくつかの実験結果によって確かめられている。すなわち、粒子径が小さくなって粒子自身の重さに比べて粒子間凝集力が無視できなくなってくると、粒子集合体はしだいにかさ高い構造を形成する。したがって、見掛け密度は小さく、安息角は大きくなる。本実験のように同じ粒子径の粉体を用いたときに、温度上昇とともにかさ高い構造になるということは、空気温度上昇によって粒子の落下する速度、したがって粒子の慣性力が小さくなることと、さらに粒子間凝集力の増大が考えられる。粒子間凝集力が温度が上がると増大することは、せん断試験の結果によって確かめられた。そこでこの粒子間凝集力の温度依存性をさらに詳細に調べるために次のような計算を試みた。

球形粒子の充てん構造に関しては実験的ならびに理論的研究がいくつかなされているが、中垣および砂田は次のような思考実験を行なっている。等大球粒子がランダムに落下して一定容器の中で沈積層を形成するとき、新たに落ちてきた粒子がすでに落ちている粒子に接触してそのままその位置にとどまるか、あるいはころがり落ちて幾何学的に安定な位置に落ち着くかという確率を考え、落ちてきた位置にくっついて止まる場合を粘着確率 $P=1$ とし、 P が $0 \sim 1$ の間で変化したときの沈積層の見掛けの密度を計算している。その結果によると、粒子の真密度を ρ 、沈積層の見掛け密度を ρ_a とすると

$$\rho/\rho_a = 3.9P^2(3-2P) + 1.7 \quad (4)$$

という関係が得られている。そこで Fig. 4 の曲線から各温度で求めた見掛け密度 ρ_a および真密度 ρ (WA : 3.9, ガラス球粉末 : 2.17) を (4) 式に代入して P を求めると、 P の温度による変化は Fig. 8 のようになった。このとき ρ の変化はこの温度範囲では無視できるので、一定値を用いた。Fig. 8 でみられるように、約 100°C 以上になると P は温度とともに増大する。この確率 P と実際の現象に関与する粒子間凝集力との関係は明らかではないが、少なくとも、見掛けの粒子間凝集力が大きければ粒子はころがり落ちずにその位置に止まる可能性が大きいであらうから、 P は大きくて 1 に近づき、見掛けの凝集力が小さければ P もまた小さいと考えられる。したがって、この実験から求められた Fig. 8 の確率 P を見掛けの粒子間凝集力のめやすとして考えることにする。

Fig. 8. Variation of adhesive probability with temperature.

そこで見掛けの粒子間凝集力に関与する因子を考えてみよう。上から落下させるのであるから、粒子間の衝撃力が大きければころがりやすいと考えられる。したがって、粒子の質量を m 、落下速度を v とすると、 mv は P を小さくする方向に働く。一方、粒子間凝集力は、Hamaker の理論によれば粒子径に比例する。その比例定数を α とすると、 αD は P を大きくする方向に働く。また、粒子の形状もころがりにくさに関係すると考えられるので、ころがりにくさを表すもの

Fig. 9. The relation between adhesive probability P and D/mv .

として形状係数 k を考える。そこで仮りにこれらの因子が、 $k\alpha D/mv$ の形で P となんらかの関数関係にあるとする。 v はストークス式を仮定して計算する。温度が上がると空気の粘度が増大するので v が小さくなり、見掛けの凝集力が増すようになると思われる。もし α が一定ならば、粒子径の異なる試料を用いても、また、温度を変えても、 ρ_a から求めた P が D/mv を変数としてなめらかな曲線上に載ると考えられる。ただし k は同種の試料については一定と考える。そこで $\log D/mv$ に対して $\log P$ をプロットすると Fig. 9 のようになって、これらはなめらかな曲線を形成しない。温度が低いところでは粒子表面に付着した水分の影響があるので、ここでは考慮しないことにするが、 100°C 以上ではいずれも D/mv から予想される P の値より大きくなり、 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ で極小となる。この極小値では水分の影響もなく、温度の影響もそれほど大きくないと考えられるので、この点をつないでみると Fig. 9 に示したようになる。すなわち、 α が一定ならば各点はこの曲線上にあるが、 α が温度依存性をもっているためにこの曲線からはずれるのであると考える。したがって、Fig. 9 で差 $\Delta \log P$ が近似的に $\log \alpha$ であると考えて、図から α を求めることができる。また、ガラス球粉末は曲線から大きくはずれているが、これは形状係数 k が異なるためと考えられるので、極小点における WA との差 $\Delta \log P$ が $\log k$ に相当すると仮定して k を求めると、ガラス球粉末で $k=1$ とすると WA では $k=4$ となった。すなわち、WA のほうが 4 倍ころがりにくいことになる。これは経験的事実と定性的によく一致する。

上に述べたようにして Fig. 9 から求めた温度係数 α の温度による変化は Fig. 10 のようになった。ガラス球粉末については、Fig. 9 において $\log P$ の極小点を通して WA の極小点を結ぶ曲線に平行線を引き、この線と測定値の差 $\Delta \log P$ を $\log \alpha$ として α を求め

Fig. 10. Variation of the temperature factor α with temperature.

Fig. 11. The relation between $\log \alpha$ and T/T_m .

た、Fig. 10 で明らかなように WA では粒度が異なってもすべての試料について α が一つの曲線上に載っており、ガラス球粉末はこれより大きい値であるが、いずれも温度上昇とともに α は増大する。ところで WA の融点は約 2000°C であり、本実験で用いたガラスの軟化点は不明であるが仮りに 500°C とする。融点あるいは軟化点の絶対温度と測定温度の絶対温度の比 T/T_m に対して $\log \alpha$ をプロットすると Fig. 11 のように直線となった。これらの直線のこう配はほぼ等しい。これらの直線は次式によって表わされる。

$$\text{WA} \quad ; \log \alpha = (6.17 T - 2555)/T_m, \quad T_m = 2273 \quad (5)$$

$$\text{ガラス} \quad ; \log \alpha = (6.17 T - 2566)/T_m, \quad T_m = 773 \quad (6)$$

すなわち、温度係数 α はその物質の融点に対する絶対温度の比によって定められることになる。粉体の焼結現象が $T/T_m \approx 0.5$ くらいからはじまるといわれているが、WA のように $T/T_m \approx 0.2$ くらいの低温においても加熱によって粒子間の凝集性が大きくなるということは興味ある現象である。

このようにして見掛け密度の温度による変化から、粒子間凝集力の温度依存性を定量的に表わすことができたので、(5)式および(6)式を用いて求めた温度係数 α と他の現象、すなわち安息角や振動状態での“粘度”の温度による変化との間の関連性を調べた。

安息角は粉体の付着・凝集性のめやすとしてよく用いられているが、個々の粉体粒子の性質と集合体の形成する安息角の関係はよくわかっていない。しかし、見掛け密度と同様に、粒子がたい積した粉体の上に落下してきたとき、斜面に沿ってころがり落ちるか否かは、粒子間の凝集力と粒子の重さのつりあいによって定まると考えられる。安息角の場合には落下したあとの問題であるから、衝撃力よりもむしろ粒子の重さが効果を持つであろう。すなわち安息角は凝集力 αD が大きいほど大きく、粒子質量 m が大きいほど小さくなると考えられる。そこで $\log \alpha D/m$ に対して安息角 ϕ をプロットしてみると Fig. 12 のようになった。WA では粒子径が異なっても温度が高い場合には ϕ の測定値が一つの直線を形成する。低温での安息角がこの直線からはずれるのは、温度の影響が大きいと考えられる。また、Fig. 12 においてガラス球粉末は①印で示したように WA とは非常に異なった挙動をとっているが、形状係数 k を補正すると、●印のように高温では WA に近づく。データが少ないので結論を下すことはできないが、このように安息角の温度依存性を説明することができる。

Fig. 12. The relation between angle of repose and $\log \alpha D/m$.

さらに振動状態における粉体の“粘度”について、その温度依存性と温度係数 α との関係を調べた。Fig. 3 は各試料の“粘度”の温度による変化を示したものであるが、 100°C における“粘度” η_{100} を基準にとって、各温度における“粘度” η_a の η_{100} からの増加率 $(\eta_a - \eta_{100})/\eta_{100}$ を考えると、これは温度係数 α となんらかの関係にあると考えられる。ただしこの場合、 α は粒子間の一接点の凝集力に関係する量であるから、接触点 1 個あたりの“粘度”の増加率を考えなければならない。そこで(7)式により各試料について単位容積中の接点の総数 H を求め、一接点あたりの“粘度”の増加率 $(\eta_a - \eta_{100})/\eta_{100} \times H$ を計算した。

$$H = \frac{6(1-\varepsilon)}{\pi D^3} \times \frac{n}{2} \quad (7)$$

$\log(\eta_a - \eta_{100})/\eta_{100} \times H$ を $\log \alpha$ に対してプロットす

Fig. 13. The relation between increasing ratio of "viscosity" with temperature and temperature factor α .

ると Fig. 13 のようになり、粒度のほぼ等しい WA 400 とガラス球粉末については、 α が非常に異なるにもかかわらず一つの直線で表わすことができる。WA の他の試料がこの直線からはずれるのは、流動単位が

必ずしも一次粒子ではなく、粒度の小さい粒子ほど凝集粒子ができていたためと考えられる。WA 400 やガラス球粉末は粒度が大きいため凝集性が少なく、一次粒子が流動単位になっていると思われる。このような場合には、試料の種類によらず接点あたりの"粘度"の増加率が温度係数 α のみの関数となって、Fig. 2 に示したような加熱による流動性の変化が、粒子間凝集力の変化によることが明らかとなった。

(昭和43年10月3日 第6回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 荒川正文, 西野 操, 水渡英二, 材料, **17**, 545 (1968).
- 2) 荒川正文, 岡田隆夫, 水渡英二, 材料, **14**, 764 (1965).
- 3) 荒川正文, 粉体および粉末冶金, **15**, 55 (1968).
- 4) 荒川正文, 水渡英二, 材料, **17**, 642 (1968).
- 5) M. J. Vold, J. Colloid Sci., **14**, 168 (1959), J. Phys Chem., **63**, 1608 (1959); **64**, 1616 (1960), 中垣正幸, 砂田久一, 薬誌, **81**, 1570 (1961); **82**, 629 (1962); **83**, 73 (1963).