微粒子充てん体の細孔構造と気体拡散性*

勝 又 弘 治** 向 井 田 健 一***

Pore Structure and Diffusibility in Packed Bodies of Fine Particles

by

Hiroharu KATSUMATA and Ken-ichi MUKAIDA

(Muroran Institute of Technology, Muroran)

In this investigation, the pore structure and the tortuosity factors with respect to gas flow and diffusion were studied for glass bead sintered pellets (GB) and several practical porous materials.

The above three characterizing properties were measured by a mercury penetration method, a permeation method and a Wicke-Kallenbach type diffusion apparatus.

The obtained results are as follows:

(1) On the basis of Parallel Pore Model, the effective diffusion coefficient D_e for a practical porous material can be estimated well from both the pore diameter and the tortuosity factor τ_D of 2.35 obtained for GB.

(2) The difference between τ_F and τ_D seems to be attributable to the difference in each effective pore space for flow and diffusion.

(Received Jan. 31, 1977)

1 緒 言

多孔質成形触媒などの多孔体における気体の移動速度は、その構造特性によって種々の影響をうける。実際の移動現象は多孔体を通しての気体や液体の圧力差に基づく流動や濃度差に基づく拡散を含んでいる。これらに関する研究は現在まで数多く行われている。

本研究では、多孔質成形触媒のモデルとして、粒子径と組成を変えた微細球形ガラスビーズの焼結体をつくり、細孔構造を測定し、かつその材料特性の一つとしての気体透過性および気体拡散性を細孔空間の屈曲率の相違として検討した。また、この試料と実触媒との比較も行った。さらにガラスビーズ充てん体にオイルを含浸させ、有効拡散係数に対する屈曲率の変化の影響についても検討を行った。

2 実験方法

2.1 試料および細孔径分布測定法

多孔質触媒のモデル試料には、ガラスビーズ焼結ペレット（東芝ガラスビーズを分級、配合して 700℃焼成。円柱形）を用いた（以下 GB とよぶ）。配合には各分級成分を単独に用いた一成分系（GB-I）と二者を

混合した二成分系（GB-II）の二種類を作った。実用多孔質材料としては、当研究室で調製したもの（SA-0、SA-15、SA-30）¹⁾ および市販品のネオビード C、チャーク、XIS-SA²⁾ である。

細孔径分布は、水銀圧入法により測定した。

2.2 有効拡散係数および Kozeny 定数測定法

拡散実験は隔膜法による H_2-N_2 系の等圧下定常相互拡散であり、Fig. 1 の装置で測定した。バルブ V_1 を閉じた状態で読取り顕微鏡（精度 0.01 mm）で見ながら差圧計（封液シリコンオイル、密度 1.06 g/cc）の差が 0 になるように流量を調節し、つぎに V_1 を開

Fig. 1. Experimental apparatus for gas diffusivity and permeability measurement.

* 原稿受理 昭和52年1月31日

** 室蘭工業大学 室蘭市水元町

*** 正会員 室蘭工業大学 室蘭市水元町

*1 東芝パロティニー(株)提供：各分級試料の拡大投影写真につき、その定方向径（200個の平均）を求め粒子径とした。

*2 水沢化学工業（株）提供

*3 日本理化学工業（株）製造（Dustless Chalk）

*4 丸善石曲（株）提供

き拡散を開始させた。このとき V_1 を開いても差圧が生じないことを確認した。この間の濃度変化を熱伝導度セルによるガスクロマトグラフィと同じ方式で測定した。濃度が一定になった状態を定常状態として、 H_2 , N_2 の分圧を求めた。また、透過実験により Kozeny 定数を求める場合には、同じ装置のバルブ切り換えにより図中 1 の拡散セル (試料) に窒素ガスを透過流通させ、その流量と差圧を測定する。なおガス流量は 1.0(cc/sec) であった。

2・3 シリコンオイル含浸法

多孔体試料内の細孔構造を意図的に変化させて拡散に対する影響を測定するため、試料内細孔空間に別な物質を含浸させる方法がある。ここでは、含浸させる物質をシリコンオイルとした。シリコンオイルのアセトン溶液に焼結試料を浸し、約 80℃ で乾燥、シリコンオイル含浸試料を得た。含浸率 U は試料細孔空間容積に対するオイル占有容積割合を百分率で表す。

3 結果と考察

3・1 細孔径分布と空間率 ϵ

GB 系試料の積算細孔容積分布の測定結果を Fig. 2 に示した。水銀ボロシメトリで計測された GB-I の細孔容積分布は鋭い単峰性分布である。GB-II は GB-I より幅の広い単峰性分布であった。(試料番号は Table I 参照)

ϵ は Table I に示した。一成分試料の ϵ は、平均値 0.402 であり、充てん構造は正斜方充てん (0.395) に近似できることがわかった。

3・2 気体透過特性

3・2・1 Kozeny 定数 k_F 流体透過において、圧損と流速の関係を表す式として、(1)式 (Kozeny-Carman 式) がよく用いられる。

$$u_f = \frac{1}{k_F \cdot \mu \cdot S_V^2} \cdot \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \cdot \frac{\Delta P \cdot g_c}{L_b} \quad (1)$$

Table I. Characteristics of sample and experimental data.

	Sample number	d_p (μ)	ϕ (—)	ϵ (—)	L_b (cm)	S (cm ²)	a_m (μ)	k_F (—)	τ_F (—)	τ_D (—)
A*	1	200	—	0.394	1.072	0.472	53.3	4.70	1.37	1.84
	2	143	—	0.405	0.789	0.477	42.5	5.52	1.49	2.42
	3	102	—	0.372	1.175	0.444	32.5	3.37	1.16	2.23
	4	89	—	0.416	1.292	0.490	36.8	4.82	1.39	2.37
	5	45	—	0.392	1.312	0.475	11.0	9.60	1.94	2.71
	6	20	—	0.432	0.797	0.469	6.7	3.94	1.26	2.85
B*	7	200/143	0.256	0.357	0.839	0.418	49.5	4.38	1.32	2.06
	8	200/102	0.254	0.347	0.896	0.440	47.2	3.35	1.34	2.01
	9	200/89	0.250	0.343	0.769	0.445	45.3	3.32	1.33	2.14
	10	200/45	0.250	0.295	0.882	0.437	30.0	2.80	1.06	2.34
Average									1.37	2.35

A*, One component system, B*, two component system, with respect to d_p .

Fig. 2. Pore volume distribution curves.

$$k_F = k_0 (L_e/L_b) F^2 = k_0 \tau_F^2 \quad (2)$$

ここで、 k_F は Kozeny 定数であり、(2)式で与えられ、 k_0 は充てん粒子形状によって決る係数、 L_e は流体が実際に流れる流路の長さ、 L_b は充てん層高 (試料ペレットの厚さ) である。Carman は、 $\tau_F = \sqrt{2}$ 、 $k_0 \doteq 2.5$ として $k_F \doteq 5$ であるとした。以下、ここでも (1) 式から k_F を求めるのに、 $k_0 = 2.5$ において気体透過に関する τ_F を求めることとする。

3・2・2 気体透過における Kozeny 定数の検討

Table I に、GB-I, II 試料の諸元と測定値を示した。 k_F に関してのばらつきは試料の焼結程度の差異と、とくに GB-II においては粒子が微小になるほど、それ自身凝集しやすく、疎大化した凝集粒子としてふるまい一方の大粒子とが混合状態にあるため比較的大きな細孔ができてしまい、その結果 k_F が小さくなると考えられる。このことは、山崎、神保も実験的に確認している。

3・3 有効拡散係数 D_e

Fig. 3 の拡散モデルにおいて、微小区間 dl におけ

Fig. 3. Diffusion picture in a porous matter.

る拡散量 N_{Al} を考えると(3)式が成立する.

$$N_{Al} = -D_e \frac{p}{RT} \frac{dy_A}{dl} \quad (3)$$

$l=0$ で $y_A=y_{A1}$, $l=L_b$ で $y_A=y_{A2}$ として(3)式を積分すると(4)式が得られる. 定常拡散においては, (4)式によって実験的に有効拡散係数 D_e を求めることができる.

$$N_{Al} \equiv N_A = D_e \frac{p}{RTL_b} (y_{A2} - y_{A1}) \quad (4)$$

また, 単一の毛細管内の A, B 二成分系拡散について分子拡散とクヌッセン拡散の両者を考えた総括拡散係数 D はこれら二つの拡散係数の関数として(5)式で表すことができる. D は D_e と(6)式の関係にある.

$$\frac{1}{D} = \frac{1 - \alpha y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \quad (5)$$

$$D_e = \gamma D \quad (6)$$

$$\gamma = \varepsilon / \tau_D^2 \quad (7)$$

$$\tau_D = (L_e / L_b) D \quad (8)$$

ここで, γ は拡散率とよばれ(7)式の関係で表され, τ_D は流動の屈曲率 τ_F と同様に(8)式で定義される. (5), (6)式より D_e を求め(3)式に代入し, (4)式と同一の境界条件で解くと(9)式を得る. (9)式は細孔径 a が均一の場合に適用される. (4), (9)式より(10)式が得られ, 浜井ら⁴⁾

$$N_A = \frac{\gamma D_{AB} p}{RT \alpha L_b} \ln \left[\frac{1 - \alpha y_{A2} + (D_{AB}/D_{KA})}{1 - \alpha y_{A1} + (D_{AB}/D_{KA})} \right] \quad (9)$$

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau_D^2} \left[D_{AB} \frac{\ln \left[\frac{1 - \alpha y_{A2} + (D_{AB}/D_{KA})}{1 - \alpha y_{A1} + (D_{AB}/D_{KA})} \right]}{\alpha (y_{A2} - y_{A1})} \right] \quad (10)$$

と同様, D_e と [] 項の値をプロットし, その傾きより ε / τ_D^2 を求めることができる.

D_{AB} は藤田の式などにより, また, D_{KA} は(11)式により算出することができる.

$$D_{KA} = (2/3) (a/2) \bar{v} = 9700 (a/2) \sqrt{T/M_A} \quad (11)$$

3.3.1 空間率と有効拡散係数との関係 Fig. 4 は, (4)式より得られた $D_{H_2N_2e}$ および $D_{N_2H_2e}$ の値を ε に対してプロットしたものである. Neale, Nader⁶⁾

Fig. 4. Experimental effective diffusion coefficient vs. porosity.

および Brakel⁷⁾ らは, 分子拡散領域においては γ が ε のみの関数であるとした. そこで, ε に対し γ を求め(7)式によって D_{ABe} を求めて Fig. 4 に実線で示した. Brakel らの $\gamma - \varepsilon$ 関数を求める際の試料条件が不明であるが, 対比すれば, 本測定結果の方が多少小さな値を示した.

図中の SA-15, 30, XIS-SA はいずれもシリカアルミナ触媒であり, 双峰性の細孔径分布を有する. このような場合は拡散はマクロ孔支配と考えられる. SA-0 はマクロ孔をもたないシリカアルミナ触媒, ネオビードCはミクロ孔のみのアルミナ触媒でありいずれもクヌッセン拡散支配と考えられる. したがって, 後者の二試料は前者の三試料と比較して小さな有効拡散係数を示したのと考えられる.

3.3.2 細孔径と有効拡散係数の関係 a_m と D_e の関係を整理したのが Fig. 5 であるが, GB 系試料については a_m の範囲がせまいためほぼ同じ D_e 値を示したが, 実用多孔質試料と比較した場合 D_e が減少しはじめる遷移域であることがわかる. 図中の実線は, (5), (11)式から求めた屈曲や収縮のない毛細管における総括拡散係数 D の計算線である. この計算線との差が多孔体微細構造の影響と考えることができる.

3.3.3 Parallel Pore Model (PPM) による D_e の推定 拡散実験を行わずに, 多孔体の D_e を推定することができれば好都合である. そこでモデルの GB 系から得られた知見をもとに, 実用多孔体試料について, その細孔構造から直接 D_e を推定できるかどうか, PPM を用いて検討してみた.

細孔径に分布のある場合の拡散流束は(9)式を $a_{\min}$ から $a_{\max}$ まで積分したものに等しい. さらに(4)式を用い漸加式に書き直すと(12)式が得られる. 試料の細孔

Fig. 5. Experimental effective diffusion coefficient vs. mode pore diameter. (Symbols are the same as in Fig. 4. $D(\text{H}_2)$ and $D(\text{N}_2)$ in this imply D in eq. (5).)

径分布曲線を n 分割し, (12) 式より D_e を求めた. このとき, τ_D には GB 系の平均値 2.35 を用い, 近似的に $y_{A2}=1$, $y_{A1}=0$ とした. まず, 幅の広い細孔径分布をもつチョークについて 21 に分割して計算し結果のみを示すと, 実測値 $D_{\text{H}_2\text{N}_2e}=4.92 \times 10^{-2}$, $D_{\text{N}_2\text{H}_2e}=1.31 \times$

10^{-2} に対し, 計算値 $D'_{\text{H}_2\text{N}_2e}=5.89 \times 10^{-2}$, $D'_{\text{N}_2\text{H}_2e}=1.74 \times 10^{-2}$ とよい一致がみられた.

$$D_e(y_{A2}-y_{A1})$$

$$= \frac{\varepsilon}{\tau_D^2} \frac{D_{AB}}{\alpha} \sum_{i=1}^n \ln \left[\frac{1-\alpha y_{A2} + (D_{AB}/D_{KAi})}{1-\alpha y_{A1} + (D_{AB}/D_{KAi})} \right] \frac{v_i}{v_t} \quad (12)$$

また, モード細孔径 a_m のみを用いる簡便法でもよい一致をみる事ができた. この方法は細孔容積分布が単峰性分布をもつ試料では 1 分割, 双峰性分布の場合では大小二種の代表細孔径 (a_{ma} , a_{mi}) から構成されるものと考え 2 分割して計算される. この場合も $\tau_D=2.35$, $y_{A2}=1$, $y_{A1}=0$ とした. そこで実用多孔質材料につき, 簡便法による推算値を Table II に一括して示した. いずれの場合も実験値との比較的良好一致をみた. 以上のことより PPM の妥当性が確認できたばかりでなく, 凝集性の多孔質材料の τ_D は GB 系の $\tau_D(2.35)$ とほぼ同様の値をもつことが確かめられた.

3・3・4 流動と拡散における屈曲率の比較 Table I の流動および拡散から得られた τ_F , τ_D を比較した場合, τ_D の方が全般に大きな値を示した. これは, 流動においては, 気体が粘性により細孔の隅は流れず,

Table II. Estimated value from a_m and experimental value of effective diffusion coefficients.

	Sample	$\varepsilon (-)$ $\left(\begin{array}{cc} a_{ma} (\mu) & v_a (\text{cc/g}) \\ a_{mi} (\mu) & v_i (\text{cc/g}) \end{array} \right)$	Effective diffusion coefficients	
			Estimated $D'_{\text{H}_2\text{N}_2e} (\text{cm}^2/\text{sec})$ $D'_{\text{N}_2\text{H}_2e} (\text{cm}^2/\text{sec})$	Experimental $D_{\text{H}_2\text{N}_2e} (\text{cm}^2/\text{sec})$ $D_{\text{N}_2\text{H}_2e} (\text{cm}^2/\text{sec})$
C*	Chalk	$\left(\begin{array}{cc} 0.382 & \\ 0.70 & 0.382 \\ - & - \end{array} \right)$	6.13×10^{-2} 1.64×10^{-2}	5.89×10^{-2} 1.74×10^{-2}
	Neobead C	$\left(\begin{array}{cc} 0.528 & \\ - & - \\ 5.0 \times 10^{-3} & 0.280 \end{array} \right)$	2.73×10^{-3} 7.30×10^{-4}	4.23×10^{-3} 1.18×10^{-3}
	SA-0	$\left(\begin{array}{cc} 0.315 & \\ - & - \\ 2.3 \times 10^{-3} & 0.208 \end{array} \right)$	7.61×10^{-4} 2.03×10^{-4}	6.69×10^{-4} 1.78×10^{-4}
D*	SA-15	$\left(\begin{array}{cc} 0.419 & \\ 5.6 & 0.137 \\ 2.3 \times 10^{-3} & 0.176 \end{array} \right)$	4.15×10^{-2} 1.01×10^{-2}	8.11×10^{-2} 2.21×10^{-2}
	SA-30	$\left(\begin{array}{cc} 0.516 & \\ 6.6 & 0.383 \\ 2.3 \times 10^{-3} & 0.140 \end{array} \right)$	0.77×10^{-1} 2.05×10^{-2}	1.37×10^{-1} 4.06×10^{-2}
	XIS-SA	$\left(\begin{array}{cc} 0.567 & \\ 1.6 & 0.195 \\ 5.2 \times 10^{-3} & 0.358 \end{array} \right)$	3.88×10^{-2} 1.05×10^{-2}	5.78×10^{-2} 1.53×10^{-2}

C*; monodisperse, D*, bidisperse, with respect to pore size distribution.

比較的大きな細孔部を優先して流れるのに対し、拡散においては細孔空間全域にわたり、複雑な形状の経路を通過していくからであると考えることにより理解できる。

3・4 拡散への τ_D の影響

拡散への τ_D の影響について検討するため不揮発性シリコンオイルを GB-I (No. 5) に含浸させ、 D_e を測定した。

D_e は U により Fig. 6 のように変化した。Fig. 6 からわかるように U の小さい範囲では D_e の減少割合が小さい。つぎに (7) 式から $\tau_D^2 (=r/\varepsilon)$ を求め、Fig. 7 を得た。これより、 τ_D^2 は U の小さい範囲ではほぼ一定値を示し、その後徐々に U とともに増加することがわかる。これに対して、Brakel らは含浸剤にジクロロ酢酸を用いて、常に ε/r が増加する結果を得ている。

Morrow らは、 U が 8% 付近までは Pendular 領域、それ以上では Funicular 領域になることを報告して

いる。これらのことから、 $U \leq 8\%$ では Pendular 状に粒子接触点付近にのみオイルが付着しており、拡散の主な通路は妨げられていないと考えられる。したがって D_e の急激な減少は起らないと理解できる。また、 $U > 8\%$ では、拡散の主な通路までもオイルで閉塞されてしまい、 D_e の減少が著しくなると同時に、(7) 式の中の ε は拡散に有効な細孔と無効な（オイルで両端をふさがれて孤立した）細孔となり、有効な細孔が少くなる。このことより Fig. 7 の τ_D^2 の増加が理解できる。

4 結 言

本実験より次のことが明らかになった。

- (1) GB 系の屈曲率の平均値は、 $\tau_p = 1.37$, $\tau_D = 2.35$ と求まった。
- (2) $\tau_D = 2.35$ を用い、PPM による実用多孔質材料の D_e を計算した結果、実験値とほぼ一致した。
- (3) オイル含浸による拡散通路の屈曲率への影響は、Pendular 域ではほとんどなく、Funicular 域では顕著に現れた。

使 用 記 号

- a : 細孔直径 (μ)
- d_p : 粒子径 (μ)
- D_{AB} : AB 2 成分系における A または B の分子拡散係数 (cm^2/sec)
- $D_{ABe} (D_{BAe})$: AB 2 成分系における $A (B)$ の有効拡散係数 (cm^2/sec)
- $D_{KA} (D_{KB})$: $A (B)$ 成分のクヌッセン拡散係数 (cm^2/sec)
- g_c : 重力換算係数 ($\text{g} \cdot \text{cm}/\text{G} \cdot \text{sec}^2$)
- M_A : A の分子量 (g/mol)
- N_A : A 成分の拡散流速 ($\text{g} \cdot \text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)
- p : 系の全圧 (atm)
- R : 気体定数 ($\text{cm}^3 \text{atm}/\text{g} \cdot \text{molK}$)
- S : 試料断面積 (cm^2)
- T : 温度 (K)
- u_f : 空筒速度 (cm/sec)
- $\bar{v}$: 分子の平均速度 (cm/sec)
- y_A : AB 2 成分系における A のモル分率 (—)
- $\alpha \equiv 1 + (N_A/N_B) = 1 + \sqrt{M_B/M_A}$ (—)
- μ : 流体粘度 ($\text{g}/\text{cm sec}$)
- ϕ : 小粒子の質量分率 (—)
- ε : 空間率 (—)

添字— a : マクロの

i : ミクロの

m : 分布のモードの値の

ma : マクロ孔のモード径の

mi : ミクロ孔のモード径の

(昭和51年11月25日 第14回粉体に関する討論会にて講演)

Fig. 6. Variation of effective diffusion coefficient for GB with impregnation content of silicon oil.

Fig. 7. Variation of τ_D^2 for GB with impregnation content of silicone oil.

参 考 文 献

- 1) 向井田健一, 材料, **25**, 59 (1975).
- 2) Carman, P. C., Trans. Instn. Chem. Engrs., Lond., **15**, 225 (1938).
- 3) 山崎量平, 神保元二, 化学工学, **38**, 299 (1974).
- 4) 浜井専蔵, 三谷雅肆, 化学工学, **34**, 170 (1970).
- 5) 化学工学協会編, “化学工学便覧”, p. 61 (1968) 丸善
- 6) Neale, G. H., and W. K. Nader, A. I. Ch. E. J., **19**, 112 (1973).
- 7) Brakel, J. Van, and P. M. Heertjes, Int. J. Heat Trans., **17**, 1093 (1974).
- 8) Morrow, N. R., Chem. Engng. Sci., **25**, 1799 (1970).

書 評

“腐食工学の概要”

日 根 文 男 著

(1977年6月(株)化学同人発行 A5判 189ページ ¥1,900)

本書は腐食工学の内容を初心者向けに解説することを目的として、長年にわたる著者の研究と勉強の成果を要約したものである。5章の主文のほか2付表と索引から構成され、全巻189頁となっている。

第1章は腐食工学の基礎と概要と題し、腐食による経済的損失の実態を反省の基盤として腐食工学の意義と役割が説かれ、腐食の形態と様式、腐食率評価基準の例、金属組織と腐食との関連、腐食環境の特質、腐食用語に関する理解の仕方などが要領よくまとめられている。

第2章の腐食工学のための電気化学と第3章の電気化学測定とその腐食への応用は、当然のことではあるが著者が最も重点的にかつ要領よくまとめられている。第2章において金属腐食の電気化学的説明と意義、電極反応系の平衡論、水素電極反応、酸素電極反応、鉄電極反応、混成電位という難解な電気化学が平易かつ懇切に解説されてる。第3章において電位測定のための照合電極の作製(水素電極、カロメル電極、銅-硫酸銅電極)、分極電位の測定、混成電位と電流密度、電気化学系における電流分布と陰極防食の条件(電位に関するLaplaceの微分方程式の解)などが解説されているほか、酸素の溶存する塩化物溶液中での鉄の全面腐食と高温高濃度アルカリ溶液中での鉄の孔食に対する著者の実験(測定)例が述べられている。

第4章は局部腐食の概要として粒界腐食と粒内腐食、応力腐食割れ(水素ぜい化割れと腐食疲労を含む)、孔食、すきま腐食、ガルバノ電池腐食、高温腐食(乾食を含む)などの実際を扱っている。第5章として実際問題として大切な防食設計と防食管理の問題が具体的にとりあげられ、実務者に役立つよう配慮されている。

以上のような内容から電気化学アプローチに重点が置かれているから、金属腐食の基礎となるこの面の勉強をしたい人達には是非とも一読してほしい本であるが、腐食全般についての常識を得たい人達にも役立つものと信じ、一読を推薦するものである。

(近畿大学理工学部 木島 茂)