加熱状態での粉体粒子の付着・凝集力と流動性*

荒 川 正 文**

Adhesive Force and Fluidity of Powder in Heated State

by

Masafumi ARAKAWA

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji)

The adhesive force between powder particles was measured in the heated state and the effect of adhesive force on fluidity was studied. The samples mainly used here were glass beads and alkali halide NaCl. Calcium carbonate and coal were also used. The adhesive force was determined by the tensile strength to cause layer-fracture of the packed powder. Since the sintering occurred at initial contact points between particles when the powder was heated in the packing state, the variation of adhesive force with temperature could not be measured accurately. In order to overcome this difficulty and obtain reproducible data, a new device (hereafter called a cell) was made. The sample powder in the cell can be heated in the fluid state so as that individual particles remain mobile. After keeping the sample powder at a certain temperature for a fixed time, the powder was closepacked at the same temperature and immediately the fracture force was measured. The fluidity of powder under heating was measured by the device reported previously.

The following results were obtained from the above experiments.

- (1) Above 100°C, the adhesive force increased with increasing temperature.
- (2) Even in the state of fluidity, the apparent size of particles increased as a result of aggregation due to an increase in adhesive force.
- (3) Since the apparent size of the aggregated particles measured by a sieve increased rapidly from $T/T_m \simeq 0.7$, the magnitude of adhesive force between the particles became small. Therefore, the fluidity of the powder increased in this region. T_m quoted above is the melting point or softening point of powder samples.
- (4) At higher temperatures, the powder itself begins to aggregate and solidify, resulting in rapid decrease of fluidity.

(Received Feb. 12, 1981)

キー・ワード：粉体の付着，流動性，加熱状態

1 緒 言

高温における粉体粒子間の付着・凝集力の測定は粉末冶金や窯業の分野における焼結機構の研究など静的な条件下でのものが多く，流動性のような動的現象との関係についてはあまり明らかにされていない。しかし，高温下における粉体の流動特性とそれに関連する因子を研究することは，各種工業プロセスにおいてきわめて重要なことである。著者らは，さきに加熱下で二，三の粉体のみかけ付着・凝集力や安息角などを測定し定性的な挙動について多少の知見を得ている。本研究では流動状態で加熱した粉体の流動性の変化と，粒子間付着・凝集力および焼結による凝集粒子の成長

などについて量的変化を測定し，それらの関係を考察した。

2 実 験

粒子間付着・凝集力の測定は電子てんびんを利用した引張破断法による装置（島津 ED-2000CH）により行った。この装置は上部の引張機構部と下部の検出機構部の間隔が容易に変えられるので，Fig. 1 (a)のように別に製作した上下分割回転加熱試料セルを電気炉とともに設置した。このセルは Fig. 1 (b)にその詳細を示すように小形電気炉内に挿入した断面積 10 cm²，長さ 9 cm の円筒形で上部から 1.5 cm の位置で上下に分離する。試料粉体を圧密するプランジャーを下まで下げ，圧密時のみかけ体積がセル全容積の 2/5 程度になる量の試料粉体を採取したセル内に入れる。上下の

* 原稿受理 昭和56年2月12日

** 正 会 員 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄

Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for measurement of tensile strength of powder bed in the heated state.

セルは上部の3本の止めネジで固定し、電気炉の支持棒Gを軸にして全体を水平に近い位置まで倒し、上部セルに固定した軸にプーリーを取付けてセルを回転させながら加熱する。温度は炉内、およびプランジャー軸を通してセル内部に挿入した熱電対で測定する。セルを回転しながら所定の温度に達してから2時間加熱した後、プランジャーを押上げて試料を圧密し、炉とともにセルを垂直にもどし、プランジャー押金具や冷却材Kを介して検出用電子てんびんに取付け、プーリーを外して上部セルの軸を引張機構のつり金具と交換する。これらの操作は2～3分で終るし、また加熱炉中にセットしたままで行うから測定時の温度変化は無視できる。この後、直ちに引張機構を作動させ引張破断応力を測定する。なお空げき率は0.45に統一した。加熱状態での粉体の流動性変化はすでに報告した

Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for measurement of fluidity of powder in the heated state.

回転円筒形の粉体流動度計を Fig. 2 のように高温用に改造したもので測定した。この方法による二、三の粉体の測定例は一部報告してある。

試料はガラスビーズ GB-3M-986-以下 3M と略記 ($16\mu\text{m}$)、同 GB-ST ($40\mu\text{m}$)、食塩 ($130\mu\text{m}$)、炭酸カルシウム P-30 ($6\mu\text{m}$)、北ベトナム産石炭粉 ($110\mu\text{m}$) を用いた。() 内の数字はそれぞれ試料の重量積算分布の50%径である。ガラスビーズ GB986 はソーダガラスであるが GB-ST はほとんど酸化鉛からなる高密度低融点のものである。

3 結 果

3・1 加熱による粉体充てん層破断力の変化

試料充填層の加熱による破断応力の時間的変化は試料によって異なるが、焼結しやすいGB ガラスビーズや食塩を例にとると比較的低温では一時間程度で一定になるが高温では数時間経過しても定常状態にならず、また流動過程で粒子の焼結凝集による2次粒子の成長が起る。そこで測定は設定温度に到達後2時間経過したものについて数回ずつ行った。

この条件での各試料の破断応力の変化は Fig. 3 のとおりで温度とともにほぼ指数関数的に増大する。この図において直線は測定値のばらつきの幅で各点はその平均値である。石炭粉は約 400°C で一定値になり 500°C 以上で再び増加するように見えるが爆発の危険があるので高温側での測定は打切った。炭酸カルシウムもやはり 500°C 付近で一定値になり、それ以上ではむしろ力が減少するように見える。ガラスビーズ GB 986 もこの付近で破断力の低下が一時的に見られるがそれ以上では増大し、GB-ST と食塩はほぼ直線的に破断応力が増加する。試料粉体を流動加熱してゆくと粒子間付着・凝集力の増加によって粒子が凝集し回転に伴って造粒される。

Fig. 3. Variation of breaking strength of powder bed with temperature.

3・2 加熱によるみかけ粒度の変化

この場合の付着・凝集力は主として焼結であると考えられる。破断応力測定と同じ条件で加熱処理した試料について圧密をせずにそのままセルから取出しふるい分けによって凝集粒子径の変化を測定した。その重量積算分布の50%径について温度と時間による粒度変化を示すと Fig. 4 のようになる。すなわち、低温側

では凝集の程度が少く一定値になるが、高温側では時間とともに成長していることがわかる。これらの過程の一部を顕微鏡で観察すると Fig. 5 のように焼結凝集の状態が進行することがよくわかり、とくにガラスビーズの場合、高温では溶融したガラスによってちょうど液膜付着のように粒子が凝集していることがわかる。

Fig. 4. Variation of size of aggregate particles with heating time.

3・3 加熱による流動性の変化

粉体の加熱による流動性の変化についてはすでに報告したが、この実験においても同様の傾向を示している。Fig. 6 はガラスビーズ GB-ST と食塩の加熱下の流動曲線の例である。低温領域では多少ヒステリシスを伴うビンガム形の流動曲線であるが、高温になるとかなり複雑な挙動を示すようになる。すでに報告した

Fig. 5. Photomicrographs of aggregate particles.

Fig. 6. Fluidity curve of powder at various temperatures.

Fig. 7. Variation of fluidity of powder with temperature.

ようにこれらの流動曲線の 20 r. p. m. におけるトルクの逆数をみかけの流動性と定義し、その温度による変化を示すと Fig. 7 のように T/T_m (K) が 0.6~0.8 において流動性に最大値があらわれる。ここで T は温度、 T_m は試料の融点であり、食塩では $T_m = 1074$ K (801°C) である。GB-ST は不明確であるがその組成がほとんど PbO であるのでその融点に近い 1023 K (750°C) を T_m とした。

4 考 察

通常、無機物粉体の付着・凝集力は加熱すると 100°C 付近までは減少し、その後、温度とともに増加することはよく知られている。100°C 付近までの変化は主として粒子表面の付着水分の蒸発による水膜付着力の減少に基づくものであり、それ以上の温度では広い意味での化学的な結合力の効果によると考えられている。この実験では 200°C 以下の領域は対象にしていなかったから高温側についてのみ考察する。Fig. 3 のように石炭粉および炭酸カルシウムではある温度以上で破断応力がほぼ一定となる。炭酸カルシウムは約 900°C で分解

し酸化カルシウムになるが 500°C 程度ではまだ安定であり X 線回折法による測定でもカルサイト結晶であることが確かめられる。しかし、この加熱試料を水で湿潤させてフェノルフタレン指示薬を添加すると赤変し、粒子表面では熱分解が進行して酸化カルシウムとなりこれが水と反応して水酸化カルシウムになったと推定できる。このような粒子表面での分解反応の進行は当然表面の結合構造を破壊し粒子間の付着・凝集力を減少させる原因となるであろう。

石炭粉ではとくにこの試料についての特性が不明で加熱による変化過程が明らかでないが、一般的には石炭自身の流動化が 350~400°C で生じ 500°C 付近から硬化するようであるから本試料の挙動もほぼそれに対応するようには思える。

これらに対して食塩とガラスビーズは温度による破断強度の増加はほぼ指数関数的であり 500~550°C 以上ではさらに増加率が大きくなる。しかし、すでに述べたように粒子間付着・凝集力の増大は凝集粒子の成長を促し、試料圧密時の運動単位となって充てん構造を形成するのはこれらの強固な凝集体である。前報で報告したようにこのような凝集粒子は単純な圧縮程度では容易に破壊されないから本実験においても粒子間の付着・凝集力を求める Rumpf 式において粒子径としてはその温度における凝集粒子の粒度を用いなければならない。なお Rumpf 式は均一球形粒子を仮定して次のように書かれる。

$$\sigma = F_{ad} N = \frac{9}{8} \cdot \frac{(1-\epsilon)n}{\pi D^2} F_{ad}$$

ここで、 σ は粉体層破断力、 F_{ad} は粒子 1 接点あたりの付着凝集力、 ϵ は試料粉体層の空げき率、 n はその空げき率における平均的な 1 粒子あたりの接点数、 D は平均粒子径である。

3・2 節に述べたようにして得られた凝集粒子の粒度を用い、Rumpf 式によって一接点あたりの付着・凝集力を計算してその F_{ad} により支持できる凝集粒子の粒子数を求めると Fig. 8 のように温度とともに急増するが T/T_m が 0.7 付近で平衡になる。この実験に用いた試料はいずれも粒子径が大きく流動性がよい。すなわち粒子間の付着・凝集力が粒子の運動力に対して充分小さい。しかし、Fig. 8 のように焼結による凝集粒子の粒度増加に伴う運動力の増大が付着・凝集力の増加とつりあってくるとこのような平衡状態になると考えられる。

一方、回転流動度計による回転数〜かく拌トルク曲線の高温における変化は次のように説明できる。たとえば 500°C 加熱下での食塩では回転数の増加によってかく拌トルクは大きくなるが、この操作により粒子の凝集が進行し、みかけ粒度が大きくなって粒子数が減

Fig. 8. Growth of sintered particles and increase of cohesive force (as the hold up particle number at a contact point of particles) with temperature.

るから流動性がよくなりトルクが低下する。そのままの状態では回転数が減少してゆくとトルクも減る——すなわち不可逆的な凝集粒子の成長が生じているからヒステリシスを生じる。ガラスビーズは高温側での挙動が多少異なるが本質的には同様の経過をたどっているのであろう。

加熱による粉体の流動性が T/T_m が0.5付近から増加し0.7~0.8で極大に達してから急激に減少するのは、Fig. 8で説明したような粒子間相互作用力の増大と、

それに伴う凝集粒子の成長に基づく個々の粒子の運動力の相対的増加、および系中に存在する粒子数の減少が流動性の増加をもたらすためであろう。そしてさらに温度が上昇すると Fig. 7に見られるように粒子間付着・凝集力が系全体に強い凝集構造を形成するほどになり、流動性が急に悪くなる。この領域で粉体層の破断面を顕微鏡で観察すると強い凝集粒子が単位になり、その粒界で破断していることが認められる。

このような流動性の測定結果と粉体層の破断実験は試料の加熱温度は同じでも流動条件は全く異なるから温度の絶対値について比較することはできない。

5 結 論

流動状態で加熱した粉体粒子の付着・凝集力を引張破断法で測定した。とくに化学変化を伴わない系では粉体層のみかけ破断応力が温度とともに指数関数的に増加する。同時に流動加熱中に粒子の焼結により生成する凝集粒子の粒度変化を測定し温度とともに粒子が成長することを認めた。別に回転円筒形粉体流動度計で加熱状態での粉体の流動性を測定した。

これらの結果をあわせて、加熱により粒子間付着・凝集力は強くなるが、それに起因する凝集粒子の成長と系の中に含まれる運動単位としての粒子数の減少が起るので、これらの相互関係から巨視的な流動性の変化が生じると結論される。

(昭和55年11月29日 第18回粉体に対する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 西野 操, 荒川正文, 水渡英二, 材料, **18**, 535 (1969).
- 2) 荒川正文, 材料, **29**, 881 (1980).
- 3) 荒川正文, 西野 操, 材料, **24**, 654 (1975).
- 4) 荒川正文, 西野 操, 第14回粉体に関する討論会講演予稿集, p. 81 (1976).