球 状 鉄 微 粒 子 の 付 着 力

岩 田 博 行*

Adhesion force of fine spherical iron particle

Hiroyuki IWATA

Abstract

Various kinds of adhesion forces may act between a particle and a solid surface. Even when there are no material bridges, van der Waals attraction forces are active.

In this study van der Waals attraction forces of fine spherical iron particles on iron surface have been measured using a ultracentrifuge with a rotating radius of 1 cm which was constructed after Böhme et al..

Five iron fractions (min. Fe content 98.3~99.7%) with different but narrow size distributions whose mean diameters are between 1.1~4.1 μm have been prepared, dusted on the periphery of rotor and centrifuged in a vacuum atomosphere with accelerations up to about $2 \times 10^6 \text{ g}$.

Adhesion forces of spherical iron measured were between $1.3 \sim 4.13 \times 10^{-2} \text{ dyn}$ and, in spite of many experimental as well as theoretical simplifications and approximations, these values have agreed fairly well with the calculated values of van der Waals force by the equation for the geometry of sphere and half-space when the adhering distance between the adherents and the van der Waals interaction energy $\hbar\omega$ for iron particle have been assumed to be 4Å and 8 eV respectively.

1. ま え が き

細かく分散した粒子の付着, および凝集作用が粉粒体の各種単位操作や取扱いに多大の影響を及ぼすことは良く知られているが, 基本的には粒子間あるいは, 粒子と平面の結合力の大きさに帰着するものと考えられる。粒子間, あるいは固体間の結合のメカニズムは Rumpf¹⁾によってつぎのように分類されている。

(A) 化学反応や焼結, 再結晶などの固体架橋にもとづく結合。

(B) 接着剤のような粘性のある液体や吸着層などにもとづく自由には動き得ない液体による結合。

(C) 水のような自由に動き得る液体による界面力や毛細管圧にもとづく結合。

(D) 分子間力, 静電気力, 磁氣的な力などによる固体間の付着。

(E) 粒子や物質の形状に由来するところの繊維や, 折り重った薄片などにあらわれる力による結合。

本稿では上記各メカニズムのうち1次的, あるいは物質の本質的な力である分子間力にもとづく付着力について, 理論の関連部分を引用し, 粒度の異なる5種の球状鉄微粒子に関する測定結果について報告する。

2. 分子間力にもとづく引力

互いの中心がRだけ離れた2個の球状粒子(半径 a_1, a_2)の間のファンデルワールス力による相互作用のエネルギー, W_{vdw} は Hamaker²⁾ により

$$W_{\text{vdw}} = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \frac{R^2 - (a_1 + a_2)^2}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} \right\} \quad (1)$$

と与えられている。但しAは Hamaker-van der Waals 定数と呼ばれている。

2球が等大のときは $a_1 = a_2 = a$ とおけばよい。

$R \approx 2a$, すなわち径の同じ球が非常に接近しているときは(実際には接触しているように見えても微視的に見れば2球はSだけ離れていると解釈すれば) $S = R - 2a$ とおき, $x = S/2a_1$, $y = a_2/a_1$ において(1)式に代入すれば, $y \rightarrow \infty$ のときが球と平板の場合となり, $y = 1$ のときが球と

* 公害資源研究所
昭和63年3月2日受理

球の場合となる。 $S \ll a_1$ ならば $x \ll 1$ である, すなわち,

$$W_{vdw}(y=\infty) = -\frac{A}{12} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1+x} + 2 \ln \frac{x}{1+x} \right) \quad (2)$$

で $x \ll 1$ のときは $a_1 \approx a$ を用いて,

$$W_{vdw}(y=\infty) \approx -\frac{A}{6} \frac{a}{S} \quad (3)$$

そして

$$W_{vdw}(y=1) \approx -\frac{A}{12} \frac{a}{S} \quad (4)$$

したがって球形粒子が接触している状態では球と平板間の相互作用のエネルギー(3)は球と球の場合(4)の2倍である。両物体間に働く力, F_{vdw} は $F_{vdw} = -\partial W_{vdw} / \partial S$ であるから, Hamaker と Lifschitz の関係³⁾, $\hbar\omega = \frac{4}{3}\pi A$ を用いれば, S が微小な領域では

$$F_{vdw}(y=\infty) \approx -\frac{\hbar\omega}{8\pi S^2} a \quad (5)$$

となる。(5)式は球—平板間に働く力であり, 球—球間に働くファンデルワールス力は(3), (4)の両式の比較から球—平板間のその半分と推定される。ここで $\hbar\omega$ は, Lifschitz-van der Waals 定数と呼ばれている。(5)式によれば F_{vdw} は粒子径の1乗に比例することになる。

3. 遠心分離法による付着力の測定

遠心法によって粒子の付着力を測定する方法について

は, 例えば Böhme, Krupp, Pabenhorst および Sandstede らによって述べられている^{4,5)}。

それらによると最初彼らは市販の遠心分離機 (Spinco 社) の傾斜型ロータに細工を施し, ついでトランジスタの発振回路を応用した超遠心分離装置を設計, 開発して測定を行っている^{6,7)}。この装置によって市販の分離機では高々 50,000 rot./min (回転半径約 1cm で加速度 $2 \times 10^5 g$) であったものが 300,000 rot./min (標準型で回転半径 1cm, 加速度約 $10^6 g$) にレベルアップされたといわれる。

本報告はこの装置によるものでその作動原理を第1図(a)にかかげる。

1本のシャフトには2個の円盤, R_1, R_2 が固定されている。 R_1 は水平方向に磁化された永久磁石で, R_2 の周縁部に測定粒子が筆, 刷毛などで軽く振り掛けられることになる。シャフトに回転運動を施すと R_1 の回転によって最初誘導コイル L_2 に電流が発生するが, これはトランジスタ T によって整流かつ増巾されてコイル L_1 に給電される。駆動コイル L_1 は永久磁石 R_1 に回転モーメントを発生させ, これが R_1 の回転を加速する。希望の回転速度は可変抵抗 R を調節することによって得られるが, 最大到達可能速度は磁化された円盤 R_1 に使用される材料の強度に依存する。起動はコイル L_1 に衝撃電

(a)

(b)

第1図 超遠心分離機, 駆動原理(a)及び回転部分撮影図(b)

流を流すことによって行う。

第1図(b)は回転部分を写したものである。シャフトのバランスを保持するため上方から磁石で吊り、下方にテフロン軸受けを使用している。円盤 R₂ の周縁部はフェルトと研磨剤で研磨されたのち数個処に数字、あるいは文字、記号によるマークが顕微鏡下で刻み込まれる。

粒子と付着面の反応生成物による2次的な力が発生するのを排除するため、試料粒子とシャフトは 120°C で60分間、N₂ 92%、H₂ 8% の混合気体中に保持されたのち、直ちに粒子が円盤 R₂ の研磨面に軽くふり掛けられる。この操作は粒子と平面の変形を避ける意味があり、その場合、複数の粒子が十分離れた状態で平面上に散布されていることが粒子—平面間の付着力に粒子（粒子間の相互作用があらわれないために必要とされる。マークした部分が顕微鏡下で撮映され（零点撮映）その時に計数の対象となる粒子が決定されることになる。遠心分離は、粒子を平面にふりかけた後は、可及的速やかに行う必要がある、これは粒子—平面間の付着力のクリープ効果を排除するという意味がある。真空、20°C の雰囲気ですみ決められた速度までシャフトの回転を加速したのち、減速してシャフトを取り出してマークした部分を再び顕微鏡下で撮映し、対象となった粒子の消失数、あるいは残留個数を焼き付け画面上で計数する。この操作を予定の最高速度に到るまで数段階に分けて実施することによって、遠心力と残留、あるいは消失粒子数の百分率の関係がプロットされるが、対象粒子数の50%が振り離される遠心力を以てその粒子群の付着力とした。

試料は西独国 BASF 社製造の5種の粒度の異なる鉄カルボニル粒子群 (carbonyl iron powders) を用いた。第1表に試料粒子群の物理化学的特性値を示す。

試料のひとつ HFF の SEM 像を第2図に示す。第2図から、粒子によっては必ずしも球状を呈していないものもあるが、殆んどものは肉眼的には球状と判断され、また計数の対象となるのは研磨面上に単独でふり掛けられた球状と判断される粒子に限定した。各試料の顕微鏡下の計数にもとづく積算粒度分布曲線を第3図に示す。

計数法による平均粒径と第1表からの平均粒径は異な

第2図 鉄カルボニル球 HFF 電子顕微鏡写真

っているが、これは測定法の違いによるものであり、また第2図の SEM 像を見ると計数法による粒度分布曲線の方が、特に遠心分離測定には適当であると考えられる。

各試料粒子群の成分は99.6~99.7%までが Fe であり、円盤 R₂ もまた Fe から成っている。円盤の曲率半径は粒子径に比べて十分大きい値なので、ここでは球—平板間のモデルに対応した測定が行われることになる。使用した測定装置ではシャフトを上方の磁石で吊り上げて

第3図 鉄カルボニル球粒子群試料の粒度分布（個数ベース）

第1表 鉄カルボニル球試料の物理化学的特性値 (BASF 社パンフレットによる)

試料	粒子* (μm)	推積比重	Fe % (min)	Ni % (max)	Mo % (max)	C % (max)	O ₂ % (max)	N ₂ % (max)
CP	8	4.5	99.7	0.04	0.01	0.04	0.2	0.01
CNS	7	4.4	99.6	0.08	0.03	0.04	0.2	0.01
E	6	4.4	98.3	0.1	0.03	0.8	0.1	0.8
HF1	3.5	4.3	98.3	0.1	0.03	0.6	0.1	0.8
HFF	2.5	4.3	98.3	0.1	0.03	0.6	0.3	0.8

* Fisher Sub-Sieve Sizer による値

第4図 超遠心分離機のシャフト吊垂磁石及び駆動磁石の粒子付着力に及ぼす影響

いるほか、円盤 R_1 が永久磁石であることから場合によってはこれらの磁石の影響が粒子の付着力にあらわれてくる可能性が存在するが、これについては以下の項で記述する。

4. 測定結果と評価

鉄粒子に関する測定であるので、まず前項で述べたシャフトを吊り上げている磁石、及び永久磁石 R_1 の粒子付着力に及ぼす影響を検討する必要がある。

第4図は上記の関係を示したもので、円盤 R_2 の部分を程度を変え2通りに磁化した時 (Δ 印で示す) と、鉄より遙かに磁性の弱い、ほぼ非磁性と考えられるバナジウム合金 (V_2A で表示) で作った円盤の周縁部に Fe 鍍金を施して使用した場合 ($\square$ 印で示す)、前処理なしの Fe 円盤 ($\circ$ 印で示す) を使用した場合の計4通りの条件で試料 CP を遠心分離した結果である。

この結果は、円盤が磁化されると粒子の付着力に一定の影響があらわれるが、 V_2A 円盤と Fe 円盤による結果は、前者を使用した場合の方が大きい付着力があらわれてくることから吊垂用磁石と永久磁石円盤 R_1 の影響はあらわれていないことを示すものである。したがって鉄製回転体で鉄粒子を振り放す場合には、測定結果の評価においてシャフト上方の磁石及び円盤 R_1 による磁場の影響を無視しても差支えないとの結論に到達した。

第2表は、各粒子群について計数対象粒子総数と各回転速度に対する積算分離粒子数とその百分率を示したもので、第5図は横軸に $mr\omega^{2*}$ によってあらわされる遠心力を対数目盛で、縦軸には分離された粒子数の百分率を確率目盛でプロットしたものである。

試料によっては実験技術上の理由で50%以上の粒子が

残留した状態で測定を終了している場合もあるが、その際にはいずれの場合にも円盤の回転数が増加してくると対数確率目盛上では遠心力と消失粒子数の百分率がほぼ直線的に推移するので、この直線部分を消失粒子数百分率50%に外挿することで50%付着力を推定する方法をとった。ここでの結果はすでに述べたように、球—平板間の Fvdw の測定であり、球—球間の Fvdw は球—平板間の Fvdw の半分と推定される。

第6図に球—平板間の付着力の測定値 F_{measu} を球状粒子半径 a に対して両対数目盛上にプロットしたグラフを掲げる。

第6図からは粒径と付着力の間には最小自乗法で計算すると勾配0.902で示される関係があり、これは(5)式で示される勾配1の理論を近似的に満足しているものと考えて差支えないと思われる。

ここで球状鉄粒子の Fvdw の理論値を算定するために二つの仮定を設ける。ひとつは球—平板間、あるいは球—球間の間隔 S に関して、であり、他は Lifschitz-van

第5図 付着力測定結果

* $m = \frac{\pi}{6} d^3 \rho$ で $\rho = 7.875$, d は第3図の d_{50} を記入 $r = 1\text{cm}$, $\omega = 2\pi n$, n は回転数/毎秒を代入

第2表 各粒子群の回転速度 $n(\text{Hz})$ と分離粒子数積算値及びその百分率

CP			CNS			E		
$n(\text{Hz})$	ΣA	$\Sigma A(\%)$	$n(\text{Hz})$	ΣA	$\Sigma A(\%)$	$n(\text{Hz})$	ΣA	$\Sigma A(\%)$
300	25	3.0	1000	190	36.5	500	33	2.1
600	65	7.7	2000	226	43.4	1000	42	4.7
900	86	10.3	3000	279	53.6	1500	50	7.8
1200	132	15.8	4000	316	60.7	2000	68	12.0
1500	203	24.2	残	205	39.3	2500	102	18.4
1800	374	44.6	総数	521	100.0	3000	119	25.5
2100	462	55.1				残	1193	74.5
2500	556	66.3				総数	1607	100.0
3000	678	80.9						
3500	753	89.9						
残	85	10.1						
総数	838	100.0						

HFF			HF 1		
$n(\text{Hz})$	ΣA	$\Sigma A(\%)$	$n(\text{Hz})$	ΣA	$\Sigma A(\%)$
1000	28	1.3	1000	21	1.1
2000	67	3.2	2000	49	2.6
3000	128	6.1	3000	175	9.4
4000	275	13.1	4000	329	17.7
5000	481	22.9	5000	478	25.7
6000	663	31.5	7000	901	48.4
残	1440	68.5	残	962	51.6
総数	2103	100.0	総数	1863	100.0

der Waals 定数 $\hbar\omega$ に関して、である。まず S に関しては、Krupp, Sperling⁹⁾ にしたがって、 $S=4 \text{ \AA}$ を仮定する。この値は引力の最大値が作用する距離、つまりその距離において十分に付着力が作用するという、実際には測定不可能な距離であるといわれている。 $4 \text{ \AA}$ という値はまた、van der Waals 力で弱く結合した分子の結晶の格子定数よりもほんの少し大きな値でもある。

第6図 粒径と付着力の関係

つぎに、各種の物質粒子の $\hbar\omega$ に関しては、Krupp ら⁹⁾ が物質の誘電率をあらわす複素数の虚数部分で示される関係式を赤外線吸収スペクトルあるいは紫外線吸収スペクトルをもとにして解析的、あるいは数値的に積分することによって算定している。それによると半径 $2 \mu\text{m}$ の球状 Fe 粒子に関しては、 $\hbar\omega=8 \text{ eV}$ と与えられているが、この値は粒子の酸化被膜により実際の値より約30%ほど大きいといわれている。実験試料においても、酸化の影響は無視しえないので上の値を用い、 $1 \text{ eV}=1.6 \times 10^{-12} \text{ erg}$ の関係と(5)式とから、半径 $2 \mu\text{m}$ の球形鉄粒子と鉄平面間の付着力として、 $F_{\text{vdw}} \approx 6.4 \times 10^{-2} \text{ dyn}$ を得る。

この値を第6図にある粒子半径 $2 \mu\text{m}$ の球状粒子の付着力測定値 $F_{\text{measu}} (a=2 \mu\text{m})=4 \times 10^{-2} \text{ dyn}$ と比較すると、測定値は推定値の約3分の2程度であることがわかる。また、この力は、同じ大きさの粒子の重力である $2.59 \times 10^{-7} \text{ dyn}$ の約15~16万倍の力であり、粒子間同志の付着力は粒子の重力の約7~8万倍ということになる。

理論の性質等から判断すると推定値と測定値間には可成り良好な整合性が見出されたと考えられ、鉄以外の物質から成る粒子の付着力に関しても同様の整合性が存在するものと考えられる。

5. あ と が き

London, Hamaker, Derjaguin, Lifschitz, Smilga, Krupp, Sandstede, さらには Schramm らによって提出された固体粒子間に働く引力の起源に関する理論にもとづく球状鉄微粒子の付着力を Böhme らによって設計、開発された超速心分離装置によって測定した。測定値を理論的推定値と比較したが、理論、実験の双方において可成り粗い近似を導入しているため果してこのような比較が意味を有するものであるかは議論が別れるところである。すなわち、Lifschitz-van der Waals 定数 $h\bar{\omega}$ がどの程度精確に把握されているか、球状粒子が正しく球形を呈しているか、付着面の凹凸の程度、各粒子群は狭いながらも分布があり、計数時に全粒子を同じ重みで取り扱うことに問題はないか、(特に分布巾の広い CNS の測定値が他の粒群に比較して特徴的に推移している) 測定値の統計処理方法、粒子表面の酸化被膜の影響は当然考えられ、これらについての吟味は不十分である。各試料は純粋の鉄ではなく不純物の影響も皆無とはいえない。更に磁気の影響については一応触れたが静電気の影響も考えられ、これについては何も予測できない状況であった。

上記のような各種の問題点が払拭されていない状況にもかかわらず、粒径 $1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 程度の粒子に関して理論と実験の間には極めて満足すべき整合性が見出されていることを報告して、各位の参考に供する次第である。

本稿は西独国 Karlsruhe 大学の機械的単位操作工学研究所 [Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Direktor Prof. Dr. -Ing., Dr. -Tech. H. C. H. Rumpf (当時)] における Dr. -Ing. H. Schubert 及び Dr. -Ing. R. Polke との共同研究の内容の一部である。本研究の遂行に協力、発表を許容された上記諸氏ならびに筆者の在外研究を支援して下さい各位に感謝の意を表する。

6. 参 考 文 献

- 1) Rumpf, H.: Chemie -Ing. -Techn., 30, 144/158 [1958] あるいは Agglomeration, Int. Symp. Philadelphia 379/418 [1961]
- 2) Hamaker, H. C.: Physica, 4, 1058 [1937]
- 3) Krupp, H.: Advances in Colloid and Interface Science, vol. 1, No. 2, 111 [1967]
- 4) Krupp, H., Sandstede, G., Schramm, K. H.: Chemie-Ing. -Techn., 32, 39. [1960]
- 5) Böhme, G., Krupp, H., Rabenhorst, H. and Sandstede, G.: Trans. Inst. Chem. Engrs. 40, 252 [1962]
- 6) Böhme, G., Egey, Z. und Krupp, H.: Ultrazentrifugieren Zur Messung der Haftung kleiner Feststoffteilchen an festen Körpern, Battelle Institut.
- 7) 前出 6 あるいは前出 3
- 8) Krupp, H. and Sperling, G.: J. of Applied Physics, 37, 4176 [1966]
- 9) 前出 7