表面処理された粉体の表面被覆率が 粉体～金属間の接触電位差に及ぼす影響

吉田英人^{*1}, 井口裕司^{*1}, 松元 樹^{*1}, 増田弘昭^{*2},
村田 博^{*3}, 山田幸良^{*3}

The Effect of the Surface Coating Ratio of a Surface Modified Particle on the Contact Potential Difference Between a Powder Bed and a Metal

by

Hideto YOSHIDA[†], Yuji IGUCHI, Tatsuki MATSUMOTO
Hiroaki MASUDA[†], Hiroshi MURATA and Yukiyooshi YAMADA

Experimental and theoretical studies have been conducted on the effect of the surface coating ratio of a surface of modified SiO_2 particles on the measurement of contact potential difference between a powder bed and a metal. The applied potential, which is the characteristic property of the electrostatic charge, and surface coating ratio have the same mixture ratio tendency of fine to core particles. The surface coating ratio indicates the maximum value with the mixture ratio. From the photograph of a scanning electron microscope, it is found that agglomerated particles are observed on the core particle surface with the increase in the mixture ratio. The reason for the decrease in surface coating ratio with increase in the mixture ratio is the particle reentrainment effect. The experimental data agrees well with the calculated results based on the sticking coefficient of fine particle on the core particles surface.

The theoretical equation is derived for the relationship of the surface coating ratio and the mixture ratio. The change in the drained angle of repose with the mixture ratio indicates the same tendency as the relationship between applied voltage and the mixture ratio.

Key Words : Contact Potential, Charged Particle, Kelvin Method,
Surface Modification, Surface Charge Density

1. 緒 言

粉粒体プロセスでは、粒子と装置壁の接触によって生じる粉体の帯電現象のため、種々の乾式粉体操作においてしばしば粉塵付着、生産障害等の不都合が生じ

る。

しかしながら帯電機構の基礎となる粒子～金属間の接触電位差の明解な測定方法、測定値に関する詳しい検討は報告されていない。近年注目されている粉体の表面処理操作においても、粒子の帯電符号及びその程度を評価するには、粉体～金属間の接触電位差の信頼

平成4年10月23日受付

化学工学会第58年会(1993年, 鹿児島)にて一部発表

•1 広島大学工学部化学工学教室(〒724東広島市鏡山1-4-1)
TEL. 0824-22-7111 内線3615

•2 京都大学工学部化学工学教室(〒606京都市左京区吉田本町)
TEL. 075-753-5565

•3 日清製粉(株)生産技術研究所(〒354埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡
5-3-1) TEL. 0492-64-6211

†1 Dept. of Chem. Eng., Hiroshima Univ.,
(1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724)

†2 Dept. of Chem. Eng., Kyoto Univ.,
(Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606)

†3 Powder Technology Dept., Nisshin Flour Milling Co.,
LTD(5-3-1, Tsurugaoka, Iruma-Gun, Saitama 354)

のおける値が必要になってくる³⁻⁶⁾。

筆者らは前報⁵⁾において、粉体～金属間の接触電位差測定装置を試作し、測定結果を説明するモデル式を導出し検討を行った。また酸化アルミニウム及び水酸化アルミニウム粉末を親油性にする目的で、ステアリン酸による表面処理を施すと、粉体～金属間の接触電位差の値がステアリン酸膜厚により制御されることを報告した⁶⁾。

本報では粒子径47.5μmのSiO₂粉末に、CVD法により生成した微粒子がコーティングされた試験粉体～金属間の接触電位差と、微粒子の被覆率の関係について検討した。さらに表面処理された母粒子の被覆率に関して理論的検討を行ない若干の興味ある新しい知見を得たので報告する。

2. 実験装置

使用した実験装置をFig. 1に示す。本装置はKelvin法²⁾を基礎としたもので、既に前報⁵⁾に示したので、ここではその概略を説明する。装置は上部振動電極③、粉体層⑤、下部電極④、外部からの可変直流電源⑥及び電流検出用エレクトロメータ①から構成されており、上下電極表面は金メッキが施されている。なお、上部電極の振動周期及び振幅をそれぞれ120rpm及び5mmとした。

Fig. 2は粉体層と空気相界面の帯電特性をモデルにより表示したもので、前報⁵⁾において外部印加電圧 V_0 と接触電位差 ΔV とは次式の関係にあることを示した。

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 Model of measuring system

$$V_0 = \frac{\rho_b a_1^2}{2\epsilon_a} + \frac{\rho_b a_1 b}{\epsilon_c} + \frac{\rho_s b}{\epsilon_c}, \quad (1)$$

$$\text{ただし } \frac{\rho_s b}{\epsilon_c} = \Delta V$$

上式で ρ_b , ρ_s は粉体層体積電荷密度及び表面電荷密度を、 a_1 , ϵ_a , ϵ_c は粉体層厚さ及び粒子と空気の誘電率であり、 ρ_b が零の場合は印加電圧 V_0 が接触電位差 ΔV と等しい。 V_0 の値は測定時間の経過により変化するが、一定時間後にはほぼ一定となる。これは粉体層の電荷が周囲の環境と平衡になるのに時間を要することが原因で生じたものである。よってここでは V_0 の定常値を用いて実験値を整理した。本報では粒子径の大きく異なるSiO₂粉末を、混合、コーティングすることにより表面処理した粉体の接触電位差の測定を行い、表面処理の程度が接触電位差や粉体の流動性にどう影響するか検討した。測定試料は質量中位径の異なる3種類のSiO₂粉末を用いた。母粒子はSilica Gel($\bar{D}_p = 47.5\mu\text{m}$, 富士デピソン化学, MBSG-4B)とし、コーティング粒子は以下の2種類を使用した。

- ① Aerosil 200(親水性, 日本アエロジル社製)
- ② Aerosil RY200(疎水性, Aerosil 200 にシリコン油処理したもの, 日本アエロジル社製)

母粒子, Aerosil 200, Aerosil RY200 の質量中位径は走査型電顕(JSM-5200)により測定し、47.5, 0.15, 0.15μmであり、比表面積はそれぞれ0.071, 28.64, 28.64m²/gである。コーティングに際し、混合機はHi-X200(日清エンジニアリング社製)を用い、インペラー回転数は4000rpm、混合槽傾斜角は45度、混合時間は20分である。混合比はAerosil 200を母粒子に対し0.03~2wt%, Aerosil RY200の場合0.1~1wt%とした。なお実験は湿度変化の影響を除くため、恒温恒湿室内(25℃, RH50%)ですべて行なった。

3. 実験結果及び考察

外部印加電圧 V_0 と測定時間の関係をFig. 3に示す。試料として母粒子に、Aerosil 200及びAerosil RY200を重量比が1wt%の条件で表面処理したものを

Fig. 3 Change of applied voltage with time

用いた。両者の場合共に、 V_0 の値は長時間経過後にはほぼ一定値を示した。これは測定時間の経過により粉体層の体積電荷密度 ρ_b が測定環境における平衡状態に達するまで変化するために生じたものである。以下に電荷の減衰を考慮し V_0 の時間依存性を検討した。Eq. (1)を変形すると次式となる。

$$V_0 = \rho_b \left(\frac{a_1^2}{2\varepsilon_a} + \frac{a_1 b}{\varepsilon_c} \right) + \frac{\rho_s b}{\varepsilon_c} = k \rho_b + \frac{\rho_s b}{\varepsilon_c} \quad (2)$$

一方粉体層の体積電荷密度 ρ_b は次式に従い減衰すると仮定した。

$$\rho_b = (\rho_{b0} - \rho_m) e^{-t/\tau} + \rho_m \quad (3)$$

Eq. (3)で第1項が時間依存項を、第2項が平衡電荷を表わし、 τ は電荷減衰を表わす緩和時定数である。

Eq. (3)をEq. (2)に代入すると次式を得る。

$$V_0 = k \rho_m + k(\rho_{b0} - \rho_m) e^{-t/\tau} + \frac{\rho_s b}{\varepsilon_c} \quad (4)$$

Eq. (4)で時刻 $t=0$ で $V_{t=0}$, $t=\infty$ で $V_{t=\infty}$ として整理すると次式を得る。

$$V_0 = (V_{t=\infty} - V_{t=0}) (1 - e^{-t/\tau}) + V_{t=0} \quad (5)$$

図中にはEq. (5)を用いた計算値も実線で示してあり、実験値は計算値とほぼ一致している。ただしAerosil RY200で表面処理した場合、時定数は $\tau=5$ 時間となるのに比べ、Aerosil 200の場合 $\tau=1$ 時間と短い。これはAerosil RY200の場合、 SiO_2 粒子表面に疎水性で電気絶縁性に優れた、シリコン油が付着しているために生じたものである。

母粒子をAerosil 200又はAerosil RY200で表面処理した場合の印加電圧と混合比の関係をFig. 4に示す。Aerosil 200で表面処理した場合、混合比が0～0.2wt%の間で徐々に印加電圧が増加し、0.2wt%を極大値としてその後1.0wt%まで減少、再び増加の傾向を示す。

一方Aerosil RY200で表面処理した場合、印加電圧は混合比0.2wt%程度で極大値を示した。全体的に

Fig. 4 Relation between applied voltage and mixture ratio

Aerosil 200で表面処理した方がAerosil RY200の場合よりも印加電圧の値が高い。これは純粋なAerosil 200の方がAerosil RY200よりも正に帯電しやすいため生じたものである。この点を確認するため、それぞれAerosil 200, Aerosil RY200のみの場合の印加電圧 V_0 を測定すると、Aerosil 200の場合に $V_0 = -691\text{mV}$ (充填率 $\phi=3.82\%$)、Aerosil RY200の場合 $V_0 = -1021\text{mV}$ ($\phi=3.02\%$) となり大小の傾向は、Fig. 4の結果と一致した。

そこで印加電圧が特定の混合比で極大値を示す原因は、母粒子への付着粒子の沈着状態の相違によるのではないかと考え以下に粒子表面の様子を検討した。

Fig. 5は母粒子上へのAerosil 200の付着状態を走査型電顕(JSM-5200)により写したものであり、倍率は 10^4 倍である。同様に母粒子上へのAerosil RY200を写したものがFig. 6であり、倍率は7500倍である。黒い部分が母粒子であり、白い部分が付着したAerosil 200又はAerosil RY200である。

全体的にみて、混合比の増加により凝集粒子数も増しており、又必ずしも母粒子への微粒子の付着割合が、混合比と共に大きくなっていないことがわかる。たとえばFig. 5で示したAerosil 200を用いた場合、低い混合比の場合、沈着粒子は比較的均一な大きさであるが、1.0及び2.0wt%の場合、部分的に凝集した粒子が認められる。

Fig. 6のAerosil RY200の場合も混合比1.0wt%ではところどころに凝集粒子の存在が認められ、又混合比0.2wt%の方がむしろ1.0wt%の場合より母粒子の付着割合が多くなっている。これは混合比が大きい場合、一度母粒子に沈着した粒子が、表面処理操作中に再飛散したために生じたものである。

Fig. 5 Photograph of Micro Bead Silica Gel 4B coated with Aerosil 200

Fig. 6 Photograph of Micro Bead Silica Gel 4B coated with Aerosil RY 200

混合比が大きい場合、凝集粒子が多く存在することをより明確に確認するため、電顕写真から直接沈着粒

子の定方向径を測定した。**Fig. 7**はAerosil 200を0.1及び1.0wt%混合した場合の粒度分布測定結果を示し

Fig. 7 Particle size distribution of fines on the core particles

たものである。質量中位径は両者共に $0.15\mu\text{m}$ と等しいが、幾何標準偏差は混合比 $0.1\text{wt}\%$ で $\sigma_g=1.95$ 、混合比 $1.0\text{wt}\%$ で $\sigma_g=2.2$ となっている。すなわち混合比 $1.0\text{wt}\%$ の方が粗粒子がより多く存在しており、この傾向はFig. 5で得られた電顕写真の傾向とも一致する。

そこで母粒子に対する付着粒子の面積割合(以後被覆率と定義)が混合比によりどう変化するかを調べた結果をFig. 8に示す。ただし被覆率の測定には、多数枚の電顕写真を基に計数することにより決定した。被覆率の混合比に対する増減の傾向は、Fig. 4で示した印加電圧の混合比に対する傾向とほぼ一致する。すなわち、Figs. 4, 8共に混合比 $0.2\text{wt}\%$ で極大値を示した後、減少し再び増加する傾向がある。これより粉体の静電気特性である印加電圧 V_0 の値は、粒子の表面状態を表わす付着粒子の被覆率と密接に対応することがわかる。Fig. 8において被覆率が混合比 $0.2\text{wt}\%$ で極大値を示した後、減少する傾向にあるのは、付着粒子の再飛散によるものである。また被覆率が特定の混合比で極値を示すことは、Fig. 5, 6の電顕写真からも確認することができる。

Fig. 8 Relation between coating ratio and mixture ratio

4. 被覆率の理論的考察

次に母粒子上への付着粒子の被覆率について理論的に検討を行なった。Alonsoら¹⁾は粒子の被覆率についての理論式を導出しているが、母粒子及び付着粒子共に単分散と仮定しているため、粒度分布を持つ粉体の場合には適用できない。そこで母粒子及び付着粒子が粒度分布を持っている場合の被覆率の理論的検討を行なった。

母粒子及び付着粒子の比表面積は球形粒子を仮定すると次式で表わされる。

$$\text{母粒子: } \bar{S}_{w1} = \frac{6}{\rho_{p1}} \int_0^\infty \frac{1}{D_p} f_1 dD_p \quad (6)$$

$$\text{付着粒子: } \bar{S}_{w2} = \frac{6}{\rho_{p2}} \int_0^\infty \frac{1}{D_p} f_2 dD_p \quad (7)$$

ただし添字 1, 2 は母粒子及び付着粒子を表わし、 f は質量基準の粒度分布関数である。ここで母粒子に対する付着粒子の質量比(=混合比)を M とすると、母粒子単位質量当りの付着粒子の表面積は次式となる。

$$\bar{S}'_{w2} = \bar{S}_{w2} \cdot M \quad (8)$$

Eq. (8)より、母粒子単位質量当りの付着粒子の全投影面積は次式で表わされる

$$\bar{S}''_{w2} = \frac{1}{4} \bar{S}_{w2} \cdot M \quad (9)$$

ここで母粒子表面上を、Fig. 9で示されるように付着粒子が最密充填される場合、三角形ABC中で斜線部へは粒子が充填されないため、粒子の充填に有効な面積割合 g は近似的に次式となる^{*)}。

$$g = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \quad (10)$$

よって母粒子上への付着粒子の被覆率 β は $\bar{S}''_{w2}$ と $g\bar{S}_{w1}$ との比で計算でき、Eqs. (6), (9), (10)より次式

Fig. 9 Void space of close packing state

*) 付着粒子が粒度分布をもっている場合、厳密には電算機シミュレーションを行なう必要があるが、ここでは付着粒子が単分散と仮定して g を計算した。

で表現される。

$$\beta = \frac{\bar{S}_{w2}''}{\bar{S}_{w1} g} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \frac{\bar{S}_{w2} \cdot M}{\bar{S}_{w1}} \quad (11)$$

粒度分布の測定結果より $\bar{S}_{w1}=0.071$, $\bar{S}_{w2}=28.64\text{m}^2/\text{g}$ となり, Eq. (11) に代入することにより任意の混合比における被覆率を計算することができる。

Fig. 8 中の実線は Eq. (11) により計算した値を示しており, 混合比 0.17wt% 程度までは実験値は計算値とほぼ一致している。しかしながら混合比 0.17wt% 以上では, 粒子の再飛散が生ずること, 及び付着粒子上へさらに付着粒子が堆積するため, 実験値は計算値よりかなり低い値を示す。また混合比 0.17wt% 以下では母粒子上へ付着粒子が理想的に沈着しており, 良好に表面処理操作が行なわれた場合であるといえる。

飛散の生じない限界の混合比は 0.17wt% 程度であり, 2.0wt% で再び被覆率が増加していることから, 付着粒子の母粒子に対する付着係数を考慮して被覆率を計算することを次に検討した。

Fig. 10 はモデルに使用した付着係数の混合比に対する関係を示す。実験結果より混合比 0.17wt% までは, 付着係数が 1 とした Eq. (11) の計算値と実験値が一致することより付着係数 α は 1 となる。混合比が 0.17wt% 以上では次式で示される指数関数により付着係数が変化すると仮定した。

$$\begin{aligned} 0 < M < 0.17\text{wt}\% & \quad \alpha = 1 \\ 0.17 < M & \quad \alpha = 1 - (1 - \alpha_0)(1 - e^{-\lambda(M - 0.17)}) \end{aligned} \quad (12)$$

上式で λ , α_0 は実験定数であり, 試行法により求める必要がある。よって付着係数を考慮し補正した場合の被覆率は次式により計算することができる。

$$\beta' = \alpha \beta = \alpha \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \frac{\bar{S}_{w2} \cdot M}{\bar{S}_{w1}} \quad (13)$$

ただし Eq. (13) における β は Eq. (11) による計算値である。

Fig. 11 は付着係数 α を考慮した場合の実験値と計

Fig. 10 Relation between sticking coefficient and mixture ratio

Fig. 11 Experimental results between coating ratio and mixture ratio compared with model calculation

算値の比較であり, 両者はほぼ一致している。ただし付着粒子として Aerosil 200 を用いた場合であり, 計算値における定数は $\alpha_0=0.12$, $\lambda=6$ である。

混合比が 0.17wt% までは付着係数が 1 であるため, 被覆率は混合比と共に増加する。混合比が 0.17 ~ 0.75wt% の範囲においては, 付着係数が低下するため被覆率は混合比の増加により減少している。しかしながら混合比が 0.75wt% 以上では, Fig. 10 より付着係数がほぼ一定値となるため, 付着粒子の飛散が生じているが, 飛散による効果以上に付着粒子が多く混合されるようになるため, 被覆率は混合比の増加と共に再び増大する傾向を示す。

以上の検討は印加電圧及び被覆率が付着粒子の混合比によりどう変化するかを調べたものであるが, 次に粉体の流動性に及ぼす, 表面処理の影響について検討した。粉体の流動性は, 容器から流出する粉の排出角を測定することにより評価した。実験手法として直方体の銅製容器に粉体を一定量自然充填した後, 側壁のスライド板を静かに開けその排出角を測定した。測定は恒温恒湿室内で行ない, 又静電気の影響を除くため, 装置壁にアースを施した。

測定結果を Fig. 12 に示す。付着粒子に Aerosil 200 を用いた場合, 排出角は混合比 0.2wt% で極大となり, その後低下した後再び増加する傾向にある。しかしながら混合比の変化に対し, 排出角は 2 ~ 3 度変わるだけであり, 粉体の流動性の差異は少ない。また排出角の混合比に対する変化は, Figs. 4, 11 に示した印加電圧及び粒子被覆率の変化特性と類似しており興味深いといえる。すなわち粒子を表面処理した場合の表面被覆率が, 粉体の静電気特性及び流動性に影響することがわかる。なお Fig. 12 より, 付着粒子に Aerosil RY200 を用いた方が Aerosil 200 の場合より排出角が小さく流動性が良い。これは Aerosil RY200 の場合,

Fig. 12 Relation between angle of repose and mixture ratio

疎油性のシリコン油による表面処理が施されているために生じたものである。

5. 結 言

SiO₂母粒子表面に、同じ物質の超微粒子をコーティ

ングした粉体の静電気特性、表面被覆率及び流動性について検討を行ない以下の知見を得た。

(1) 粉体の静電気特性である印加電圧値及び、付着粒子の表面被覆率の混合比に対する変化特性は良く類似した傾向を示した。

(2) 表面被覆率は混合比と共に増加するが、特定の混合比で極値を示した後、減少し再び増加する。また混合比が増加するにつれて、母粒子表面への凝集粒子の存在が電顕写真より確認できた。

(3) 表面被覆率が混合比の増加と共に減少するのは、付着粒子の再飛散によるものであり、粒子の付着係数を考慮したモデルにより実験値を説明することができた。

(4) 表面被覆率の混合比に対する変化特性を表わす理論式を導出した。また粉体の流動性を示す排出角の混合比に対する変化は、印加電圧及び粒子被覆率の変化特性と良く類似した。

Nomenclature

a_1	: thickness of powder bed (m)	σ_g	: geometric standard deviation (—)
b	: thickness of air phase between powder bed and lower electrode (m)	$\varepsilon_a, \varepsilon_c$	: permittivities of particle and air, respectively (F/m)
D_{p50}	: mass median diameter (μm)	$\rho_b, \rho_{bo}, \rho_m$	: volume charge density of powder layer, initial value and equilibrium value, respectively (C/m^3)
f	: particle size distribution function, mass base (%) (μm)	ρ_s	: surface charge density of powder layer (C/m^2)
g	: maximum ratio of particle area to total area (—)	α	: sticking coefficient of fines to core particles (—)
k	: constant in Eq. (2) ($\text{V} \cdot \text{m}^3/\text{C}$)	α_0, λ	: constants in Eq. (12) (—)
M	: mixture ratio of fines to core particles (wt%)	ρ_p	: particle density (g/cm^3)
$\bar{S}_w$	: specific surface area (m^2/kg)	ϕ	: packing fraction of particle (—)
$\bar{S}_w'$	: surface area of fines to unit mass of core particles (m^2/kg)	τ	: relaxation time (s)
$\bar{S}_w''$	: total projected area of fines to unit mass of core particles (m^2/kg)	β, β'	: coating ratio and modified coating ratio (—)
t	: time (s)	<subscript>	
V_o	: applied potential (V)	1	: fine particle
ΔV	: potential difference (V)	2	: core particle

Reference

- Alonso, M., M. Satoh, K. Miyanami, K. Higashi and T. Ito : *Powder Technology*, **63**, 35(1990)
- Kelvin, L. : *Phil. Mag.*, **46**, 82(1898)
- Yoshida, H., M. Minooka and H. Masuda : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **14**, 655(1988)
- Yoshida, H., T. Ninomiya and H. Masuda : *J. Soc. of Powder Technology, Japan*, **26**, 770(1989)
- Yoshida, H., T. Fukuzono and H. Masuda : *J. Soc. of Powder Technology, Japan*, **28**, 226(1991)
- Yoshida, H., T. Fukuzono, H. Ami, Y. Iguchi and H. Masuda : *J. Soc. of Powder Technology, Japan*, **29**, 504(1992)