アルコール蒸気を用いた粉体層の除電と接触電位差

The Electric Discharge from a Powder-layer in an Atmosphere of Alcohol Vapor and the Contact Potential Difference

野村 俊之*, 山田 善之*, 増田 弘昭*

Toshiyuki NOMURA*, Yoshiyuki YAMADA*, Hiroaki MASUDA*

The apparent contact potential difference (CPD) of powders in an alcohol vapor atmosphere was measured and compared with that obtained in a normal atmosphere. The powders used are the ferrite carrier particles coated with resin; fluorine-contained acrylic silicone, silicone, or alkylmelamine. Silicone resin particles with different degree of curing were prepared by changing the curing temperature.

The apparent CPD in an alcohol vapor atmosphere reached steady state value faster than in a normal atmosphere. This fact suggests that the electric charge of a powder-layer discharges during exposure to alcohol vapor. The CPD in a normal atmosphere after exposing it to ethanol vapor for the necessary time gives the same value as that obtained in a normal atmosphere, and the measuring time of the CPD was reduced. It was found that the time constant of charge relaxation in an alcohol vapor atmosphere decreased as the vapor pressure of alcohol increased. There was good correlation between the degree of curing of silicone resin and the time constant of charge relaxation in an alcohol vapor atmosphere.

Key Words: Contact Potential Difference, Alcohol Vapor, Electric Discharge, Time Constant, Curing Degree

1. 緒言

粉体の乾式操作における静電気現象の解明は、粉体の帯電を積極的に利用している分野だけでなく、粉体の帯電がトラブルの原因となっている分野においても重要なテーマである。種々の乾式操作において粉体の帯電を支配する要因としては、その粉体の仕事関数と電荷緩和時定数が挙げられる。これら二つの因子がわかれば、粉体の帯電し易さや帯電量の推定が可能になると考えられる。

粉体の仕事関数は、接触電位差を測定することによって推定でき、すでに測定法についてのモデル解析は行っている¹⁾。この方法によって、JIS試験用粉体を含む鉱物系粉体の金属との接触電位差及び高分子系粉体の金属との接触電位差を測定すると共に、本測定法

により初期電荷の緩和特性を評価できることを示した²⁾。しかし、高分子系粉体の電荷緩和には非常に長い時間を要するという問題がある。そこで、本報では測定の前処理として、粉体層の初期体積電荷を除電によって小さくすることを検討した。除電方法としては、気中電離イオンを利用して試料中の電荷を中和する方法、試料を一定時間高温中に保持する方法、試料をアルコール溶液でふく方法などがある^{3, 4)}。このような方法による除電が接触電位差の測定値に影響を及ぼさなければ、高分子系粉体でも測定時間を短縮できる可能性がある。

ここでは、簡便さを考慮して粉体層周りの雰囲気をアルコール蒸気と置換する方法を用いた。その結果、興味ある新しい知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

試料粉体は、流動層コーティング装置（フロイント産業社製，SPIR-A-FLOW）を用いてフェライト製キャリア（同和鉄粉社製，質量中位径88.1 μm ）の周

1996年9月6日受付

*京都大学工学部化学工学教室

(〒606-01 京都市左京区吉田本町) TEL. 075-753-5565

Dept. of Chem. Eng., Kyoto Univ.

(Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-01)

Table 1 Characteristics of sample powder

Sample name	Coating resin	Curing temperature (°C)	Degree of curing ^{5), 6)} (%)
F-150	Fluorine-contained acrylic silicone	150	—
S-100	Silicone	100	51.4
S-125	Silicone	125	60.0
S-150	Silicone	150	75.9
S-175	Silicone	175	86.5
S-200	Silicone	200	86.1
M-200	Alkylmelamine	200	—

りに樹脂をコーティングし、オープン内で一定温度において硬化させ、放冷、解砕することにより作製した。コーティング樹脂として、含フッ素アクリルシリコン樹脂（ダイキン工業社製，SF-3）、部分アルキル化メラミン樹脂（三井東圧社製，サイメル370）及びシリコン樹脂（ダイキン工業社製，KR-251）を用いた。ただし、樹脂のコーティング率（フェライト製キャリアに対する樹脂の重量比）はすべて1wt%とした。なお、コーティングによって、質量中位径はほとんど変化していない。**Table 1**に試料名、コーティング樹脂及び硬化温度を示す。また、硬化温度を変えて作製した試料粉体S-100，125，150，175，200については硬化度も示す。

2.2 硬化度の測定

一般に、熱硬化性樹脂の硬化反応の進行度を硬化度と呼ぶ⁵⁾。この硬化度を評価する方法として種々の硬化度試験法が提唱されているが、ここでは溶剤としてトルエンを用いる溶剤抽出試験法⁶⁾を用いた。シリコン樹脂は多量のOH基をもっており、このOH基同士が脱水縮合することによって架橋硬化が進行する⁷⁾。よって、この試料粉体の硬化度を測定することにより、粉体表面に存在するOH基の量を定量することができる。以下に本研究での硬化度の測定手順を説明する。

試料粉体10gを50mlサンプル瓶中でトルエン57.6mlと混合し、二本ロールを用いて100rpmで10分間攪拌した後、溶剤を捨てる。この操作を3回繰り返す。この粉体を100℃のオープン中で1時間乾燥し1時間冷却した後、カーボンアナライザ（堀場製作所製，EMIA-110）を用いてカーボン量 C_a を測定した。同時に、溶解前における試料粉体のカーボン量 C_b も測定し、次式により硬化度 D を算出した。

Fig. 1 Experimental apparatus for measuring contact potential difference

$$D = \frac{C_a}{C_b} \times 100 \quad (1)$$

2.3 接触電位差の測定

Fig. 1に、接触電位差測定装置の概略を示すが、以下に述べるように前報²⁾より少し改良してある。本体部分は上下振動する上部電極①、粉体を充填する下部電極②及び上部電極を駆動するためのモータ③などから構成されている。なお、上部電極は基準電極であり、金メッキされている。光電子放出法により測定した仕事関数 ϕ_{Au} は4.78eVである。また、本研究では、ノイズ対策のための電磁シールド④を介して本体部分を真空デシケータ⑤内に設置することにより減圧排気を行えるようにした。上部電極には可変直流電源⑥（アドバンテスト社製，R6144），下部電極には電流検出用エレクトロメータ⑦（アドバンテスト社製，TR8652）がそれぞれ接続されており、印加電圧及び検出電流はコンピュータで自動測定した。また、温湿度計⑧を用いて真空デシケータ内の温度と湿度を測定した。なお、試料粉体は電磁振動を30秒間与えることにより下部電極セル内に充填し、擦り切り板（SUS304）を用いて表面を水平に整えた。なお、本装置の測定精度は、データ処理の自動化及び微小電流測定におけるノイズ対策により $\pm 0.005V$ に向上している。

上部電極の上下振動によって発生する電流 i は、次式で与えられる¹⁾。

$$i = \frac{\epsilon_0 S a \omega \left(V - V_{Sample/Au} - \frac{\rho}{2\epsilon_a} d^2 \right) \sin(\omega t)}{\left(a + \frac{\epsilon_0}{\epsilon_a} d \right)^2} \quad (2)$$

ここで、 ϵ_0 は空気の誘電率、 ϵ_a は粉体層の見掛けの

Table 2 Contact potential difference and time constant of charge relaxation in a normal atmosphere of sample powder

Sample name	$V_{\text{Sample/Au}}$ (V)	ϕ_{Sample}^+ (eV)	τ (h)
F-150	+0.100	4.68	82.1
S-100	+0.108	4.67	57.8
M-200	-0.036	4.82	13.4

+) $\phi_{\text{Sample}} = \phi_{\text{Au}} - eV_{\text{Sample/Au}}$

Fig. 2 Change of apparent contact potential difference with time in a normal atmosphere

誘電率, S は上部電極の面積, α は上部電極の振幅, ω は振動数, V は印加電圧, $V_{\text{Sample/Au}}$ は金に対する試料粉体の接触電位差, ρ は粉体層の体積電荷密度, d は粉体層厚さ, a は電極間距離である。

上部電極を振動させてもエレクトロメータ⑦に変位電流が流れない ($i = 0$) のように外部から電圧 V'_c を印加したとき ($V = V'_c$), V'_c は Eq. (2) より次のようになる。

$$V'_c = V_{\text{Sample/Au}} + \frac{\rho}{2\epsilon_a} d^2 \quad (3)$$

以下では V'_c を見掛けの接触電位差と呼ぶ。

Eq. (3) の右辺第二項の体積電荷密度 ρ がゼロになると, そのときの印加電圧 V_c ($V_c = V'_c$) が金に対する試料粉体の接触電位差に等しくなる。

$$V_c = V_{\text{Sample/Au}} \quad (4)$$

Eqs. (3), (4) の妥当性は, 実験的に検証済みである⁸⁾。

測定は, 室内大気下とアルコール蒸気下で行った。室内大気下での測定の条件は, 環境温度 18°C, 相対湿度 25% (誤差 $\pm 2\%$) とした。一方, アルコール

Fig. 3 Change of apparent contact potential difference with time in an ethanol vapor atmosphere

蒸気下での測定の条件は, 環境温度 18°C で, 真空デシケータ内に設置した容器 (蒸発面 25cm $\times$ 25cm) にアルコール溶液を入れ, 真空ポンプ (排気速度 120 l/min) で 5 分間, 1kPa 程度まで排気した後, バルブを閉じて 10 分間放置することにより粉体層周りの雰囲気アルコール蒸気で満たした。また, 簡易的な除電方法として, 試料粉体を充填した測定セルをアルコール蒸気で満たした密閉容器中に設置した。

3. 実験結果及び考察

3.1 見掛けの接触電位差

Fig. 2 に, 大気下における試料粉体 F-150, S-100, M-200 の見掛けの接触電位差を示す。見掛けの接触電位差が時間とともに変化するの, Eq. (3) における粉体層の初期体積電荷 ρ が緩和するためであり, 時間の経過とともに定常値に漸近しているが, この定常値が試料粉体の金を基準とする接触電位差である。また, 初期体積電荷が緩和するのに F-150, S-100 では約 300 時間, M-200 では約 70 時間と非常に長い時間を要することがわかる。実験結果は同図に実線で示したように次式で表される指数関数則に従っている。

$$V'_c = (V_0 - V_c) \exp(-t/\tau) + V_c \quad (5)$$

ここで, V_0 は粉体の初期電位, τ は電荷緩和時定数である。**Table 2** に, 各試料粉体の接触電位差, 仕事関数及び電荷緩和時定数の測定結果を示す。

Fig. 3 に, 初期電位を変化させた試料粉体 F-150 のエタノール蒸気下における見掛けの接触電位差を示す。初期電位は, 試料粉体を下部電極に充填する前に, 材質の異なるプレート (正帯電性のナイロン, 負

Fig. 4 Change of apparent contact potential difference with time after electric discharge

帯電性のテフロン)と接触帯電させることにより $-10\sim-14\text{V}$ に変化させた。これより、大気下における見掛けの接触電位差と比べて明らかに迅速に、また初期電位にかかわらず同一定常値 $+0.160\text{V}$ に達していることが分る。しかし、この定常値は、大気下で求めたF-150固有の接触電位差 $+0.100\text{V}$ とは異なっている。これは、エタノール分子が試料粉体及び金(基準電極)表面に吸着したためと考えられる。

以下では、大気下とエタノール蒸気下での接触電位差 V_c が異なる原因について検討する。まず、初期電位を -2V 程度に帯電させた試料粉体F-150を、エタノール蒸気で満たした密閉容器中に置き、300~1200秒間エタノール蒸気に暴露した。この試料を接触電位差測定装置に設置し、大気下における見掛けの接触電位差を測定した。Fig. 4に、その結果を示す。これより、エタノール蒸気への暴露時間に関係なく、粉体層の見掛けの接触電位差はF-150固有の接触電位差 $+0.100\text{V}$ に達していることが分る。また、暴露時間が300秒と600秒での見掛けの接触電位差は、一旦減少した後、約6時間程度でピークとなり、その後大気下における経時変化と同様の傾向となった。すなわち、600秒間エタノール蒸気に暴露しただけでは、粉体層の初期体積電荷が完全には緩和していないと考えられる。これに対して、1200秒間暴露したものの初期電位は $+0.160\text{V}$ でFig. 3の定常値と同じである。この見掛けの接触電位差にはピークが存在せず、

Fig. 5 Change of apparent contact potential difference with time after electric discharge and evacuation

約6時間程度でF-150固有の接触電位差(大気下での値)に達している。よって、1200秒間暴露した粉体層の初期体積電荷は完全に緩和していると考えられる。すなわち、粉体層の見掛けの接触電位差が一定になるまでエタノール蒸気に暴露すると、初期体積電荷は完全に緩和し、エタノール蒸気下における接触電位差に等しくなる。その後はエタノールの影響が徐々に減少し、最初から大気下で測定するよりも短時間で粉体固有の接触電位差を測定できることがわかった。

次に、Fig. 4の Δ と $\circ$ で見られた約6時間程度におけるピークについて検討する。実験では、Fig. 4で示した600秒間エタノール蒸気に暴露した試料粉体を、さらに一時間減圧排気を行なった後、大気下における見掛けの接触電位差を測定した。Fig. 5に、その結果と減圧排気を行わなかったFig. 4の結果をあわせて示す。これより、減圧排気を行うとピークはなくなっており、見掛けの接触電位差はFig. 2と同様の傾向となることがわかる。よって、Fig. 4の Δ と $\circ$ で見られたピークは、試料粉体表面に吸着したエタノール分子が脱着することにより起こった現象であると考えられる。ここで、Fig. 5の $t=0$ における二つの見掛けの接触電位差の違いについて検討する。エタノール分子は、金表面には両者とも吸着していないが、試料粉体表面には Δ では吸着しているが $\circ$ では吸着していない。これより、エタノールは金に対して正の接触電位差となることがわかる。また、 Δ の試料粉体に吸着したエタノール分子が脱着することによって、見掛けの接触電位差がマイナス側に減衰していることから同様のことが言える。

3.2 アルコール蒸気圧と暴露時間の影響

揮発性アルコール(メタノール、エタノール、1-

Fig. 6 Change of apparent contact potential difference with time in an alcohol vapor atmosphere (Sample F-150)

Fig. 7 Change of apparent contact potential difference with time in an alcohol vapor atmosphere (Sample S-150)

Fig. 8 Change of apparent contact potential difference with time in an alcohol vapor atmosphere (Sample M-200)

プロパノール)が、試料粉体の見掛けの接触電位差に及ぼす影響について検討する。Figs. 6~8に、各アルコール蒸気下における試料粉体F-150、S-100、M-

Table 3 Time constant of charge relaxation in different kinds of alcohol vapor atmosphere

Sample name	Methanol (s)	Ethanol (s)	1-propanol (s)
F-150	300	700	2500
S-100	340	1000	1600
M-200	270	350	570

200の見掛けの接触電位差を示す。これらの結果より、アルコール蒸気下での見掛けの接触電位差の経時変化は、アルコールの種類により異なることがわかった。アルコール蒸気が試料粉体の接触電位差に及ぼす影響は、その経時変化が指数関数で表されるので、次式を用いて評価した。

$$\tau_d = -t / \ln \left(\frac{V_d' - V_d}{V_{d0} - V_d} \right) \quad (6)$$

ここで、 t はアルコール蒸気への試料粉体の暴露時間、 V_d はアルコール蒸気下における接触電位差、 V_{d0} は暴露前の見掛けの接触電位差、 V_d' は暴露後の見掛けの接触電位差である。ここでは、Eq.(6)によって計算される τ_d を除電時定数と呼ぶことにする。

Table 3に、600~800秒間暴露後の V_d' を用いて、Eq.(6)より算出した除電時定数を示す。これより、各試料粉体の除電時定数は、メタノール、エタノール、1-プロパノールの順に大きいことがわかった。ただし、メタノール、エタノール、1-プロパノールの18℃における蒸気圧は、それぞれ11.6、5.2、1.7 kPaである。本実験では、厳密には飽和に近い不飽和状態における蒸気圧下であるので、アルコール分子の吸着量はアルコールの吸着特性に依存する。よって、アルコールの種類により除電時定数が異なるのは、アルコールの蒸気圧によるものと考えられる。また、試料粉体ごとに除電時定数が異なるのは、試料粉体とアルコールとの親和性によるものと考えられる。

次に、試料粉体のエタノール蒸気への暴露時間及びエタノール蒸気圧が除電に及ぼす影響について検討する。まず、初期電位-3~-1V程度に帯電させた試料粉体F-150をエタノール蒸気で満たした密閉容器中で300~1800秒間暴露した。この試料を接触電位差測定装置に設置し、暴露前後における見掛けの接触電位差を測定した。エタノールの蒸気圧を変化させるために温度を14~26℃に変化させた。Fig. 9に、エタノールの蒸気圧 p と除電時定数 τ_d の関係を示す。

Fig. 9 Relationship between ethanol vapor pressure and time constant of charge relaxation in an alcohol vapor atmosphere

Fig. 10 Relationship between degree of curing and time constant of charge relaxation in an alcohol vapor atmosphere

ここで、 τ_d の算出にはEq.(6)を用いた。これより、暴露時間によらず両者の間には良い相関関係が見られ、 τ_d は次式で表されることがわかった。

$$\tau_d = 2.83 \times 10^4 \exp(-7.19 \times 10^{-4} p) \quad (7)$$

これは、揮発性アルコールの種類を変えた実験結果と同様に、エタノールの蒸気圧が高くなるほど粉体表面に吸着するエタノール分子の量が多くなるためと考えられる。

次に、コーティング樹脂の硬化温度を変化させた試料粉体S-100, 125, 150, 175, 200を用いて、エタノール蒸気下での見掛けの接触電位差を測定した。**Fig.10**に、各試料粉体の硬化度 D とEq.(6)より求めた除電時定数 τ_d の関係を示す。これより、両者の間には良い相関関係が見られ、 τ_d は次式で表されることが分った。

$$\tau_d = 0.893 \exp(0.114 D) \quad (8)$$

これは、硬化度が小さい、すなわち試料粉体表面のOH基が多いほど粉体表面に吸着するエタノール分子の量が多くなるためと考えられる。すなわち、試料粉体とアルコール蒸気との親和性が除電速度に影響を及ぼすことが分った。

4. 結 言

高分子による表面コーティングを行った試料粉体について、室内大気下及びアルコール蒸気下における、見掛けの接触電位差及びその定常値である接触電位差を測定した結果、以下の結論が得られた。

(1) アルコール蒸気下における試料粉体の見掛けの接触電位差は、大気下よりも早く定常値に達する。よって、アルコール蒸気を用いて試料粉体の初期体積電荷を除電できる。

(2) 試料粉体をエタノール蒸気に必要時間暴露した後、大気下で測定した接触電位差は始めから大気下で測定した値と一致し、測定に要する時間を大幅に短縮できることがわかった。

(3) アルコール蒸気による除電速度を表す除電時定数は、アルコール蒸気圧が高い方が小さい。

(4) 試料粉体の硬化度と除電時定数には良い相関が見られ、アルコール蒸気による除電速度は、試料粉体とアルコール蒸気の親和性に依存する。

〔謝辞〕 接触電位差装置を試作して頂いた三協パイオテック株式会社に謝意を表します。また、試料粉体の試作に協力して頂いた三田工業株式会社の板倉隆行氏と川田秀明氏に謝意を表します。

Nomenclature

a : distance between upper and lower electrodes (m)	p : ethanol vapor pressure (Pa)
C_a : mass of carbon after dissolution (wt %)	S : area of upper reference electrode (m ²)
C_b : mass of carbon before dissolution (wt %)	t : exposure time (s)
d : thickness of powder-layer (m)	V : applied potential (V)
D : degree of curing (—)	V_0 : initial potential (V)
i : electric current (A)	V'_c : applied potential at $i = 0$ (V)

V_c : V_c' at $\rho = 0$	(V)	powder-layer	(F · m ⁻¹)
V_d : contact potential difference in an alcohol vapor atmosphere	(V)	ϵ_0 : dielectric constant of air	(F · m ⁻¹)
V_d' : apparent contact potential difference after electric discharge	(V)	ω : frequency of cyclic movement of the upper electrode	(rad · s ⁻¹)
V_{d0} : apparent contact potential difference before electric discharge	(V)	τ : time constant of charge relaxation in a normal atmosphere	(s)
V_{AB} : contact potential difference of <i>A</i> against <i>B</i>	(V)	τ_d : time constant of charge relaxation in an alcohol vapor atmosphere	(s)
α : amplitude of cyclic movement of the upper electrode	(m)	ϕ_A : effective work function of material A	(eV)
ϵ_a : apparent dielectric constant of		ρ : charge density of powder-layer	(C · m ⁻³)

References

- 1) Yoshida, H., T. Fukuzono and H. Masuda : "Measurement of Contact Potential Difference between a Powder Bed and a Metal", *J. Soc. of Powder Technol., Japan*, **28**, 226 (1991)
- 2) Masuda, H., T. Itakura, K. Gotoh, T. Takahashi and T. Teshima : "The measurement and evaluation of the contact potential difference between various powders and a metal", *Advanced Powder Technol.*, **6**, 295 (1995)
- 3) Murata, H. : "Taidensei no Sokutei Gijutsu", *Seidenkigakkaishi*, **10**, 131 (1986)
- 4) Oda, T., K. Takashima and S. Ichiyama : "Space and Surface Charge Behavior Analysis of Charge-Eliminated Polymer Films", IAS'95. Conference Record of the 1995 IEEE Industry Applications Conference. Thirtieth IAS Annual Meeting, **2**, 1523 (1995)
- 5) Koubunshi Gakkai : "Koubunshijiten", Asakura Shoten, p. 217 (1971)
- 6) Nihon Bunseki Kagakukai : "Koubunshi Bunseki Hand Book", Asakura Shoten, p. 690 (1985)
- 7) Itoh, K. : "Silicone Hand Book", Nikkan Kougyou Shinbunsha, p. 470 (1990)
- 8) Itakura, T., T. Nomura and H. Masuda : "Examination of the Contact-potential-difference Measurement Model between a Powder and a Metal", *J. Soc. of Powder Technol., Japan*, **32**, 472 (1995)