

（第15回）2019年度・研究助成報告

研究題名	密閉粉体層内への液浸透に伴う圧力上昇を利用した粉体の濡れ性評価技術の開発
研究期間	2019年4月1日～2021年3月31日
研究機関・所属 研究者名	法政大学・生命科学部 森 隆昌

1. 2019（2020）年度研究成果の概要

粒子状物質の濡れ性評価装置及び手法の開発を行った。密閉粉体層への液浸透に伴う圧力上昇を測定、解析し、粒子状物質の前進接触角及び接触角を求めた。2019年度は主に粉体層の作製方法が算出される接触角の値に及ぼす影響を検討した。2020年度は、算出した接触角の値の妥当性を粒子の分散実験等により検証した。粉体層の作製方法については、タッピング方式よりもせん断・圧密方式の方が得られる接触角の値のバラツキが小さく、再現性が高いことを示した。接触角の算出には粉体の比表面積の値が必要となるが、接触角測定に使用する粉体層の比表面積を事前に空気透過法で測定できるようにしたことで、精度良く接触角を求められることも明らかとなった。得られた接触角の値の妥当性は、様々な溶媒で接触角を測定した後に、粒子の分散実験を行い、分散しやすさを目視で観察して確認した。その結果、接触角の値が小さくなりその溶媒に対する濡れ性が良くなるほど、粉体投入時の分散が良好であることを確認した。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1.はじめに

粉体の濡れ性は、溶媒中の粒子分散・凝集状態を制御する上で極めて重要な指標である。一般に濡れ性は接触角という物性値で表される。濡れ性の評価方法として様々な方法があるが、平滑な面を持つバルク体では、液滴をバルク体表面に滴下したときの液滴の形状から接触角を求めるといった画像法によって比較的容易に測定できる。しかしながら、この画像法を粒子状物質に適用することは困難である。粒子を成形しバルク体を作製した後に液滴を滴下することも試みられているが、滴下した液が粉体層に浸透していくため接触角を求めることは難しい。

そこで我々は、評価対象粒子の充填層を作製し、その充填層に評価対象液を含浸させ接触角を求めた。特に、密閉粉体層を利用し、粉体層への液浸透に伴う内圧（空気圧）の変化を測定することで、微粉であっても平衡時の接触角まで求めることができること、使用する粉体量及び評価に要する時間を削減することを検討した。

2.実験方法

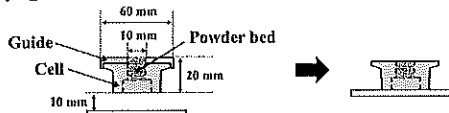
試料粉体にはアルミナ（昭和電工株式会社、丸み状アルミナ AS-50、平均粒子径 $9\ \mu\text{m}$ ）、炭酸カルシウム（JIS 試験用粉体 1（16 種、重質炭酸カルシウム）、平均粒子径 $6\ \mu\text{m}$ ）を使用した。これらの粉体はシリカゲルが入ったデシケーター内で 24 時間以上保管したものをを使用した。粉体層に浸透させる液はイオン交換水とした。

粉体層を作製する方法として、通常のタッピングに加え新しい方法として、剪断・圧密による充填を行った。タッピングは、Fig.1¹⁾に示す濡れ性評価装置のセル内（セルサイズ：直径 10 mm、深さ 10 mm）に試料粉体を自然充填した後、セルを高さ約 1 cm のところから 100 もしくは 300 回、自由落下させて試料粉体を充填した。

剪断・圧密による充填では、Fig.1 に示すように、粉体をセルに自然充填した後に、剪断・圧密装置にセットした。粉体層上面のピストンに 0.2 もしくは 0.4 MPa の圧力がかかるようにおもりを取り付け、その状態でピストンを左右にひねることで粉体層に剪断を加えた。剪断を加えた後に粉体層高さが低くなった、すなわち、ピストンの位置が低下した場合は、新たに粉体を追加で充填し、同様に剪断・圧密した。この操作を、ピストンをひねってもピストンの位置が低下しなくなるまで繰り返した。再現性を比較するために実験は各条件で 5 回ずつ測定を行った。

濡れ性評価装置の概要を Fig.2¹⁾に示す。作製した粉体層を Fig.2 に示した装置にセットした。この時、粉体層底部にはあらかじめイオン交換水に付け十分に水切りをしたフィルター（ADVANTEC 製、ガラス濾紙 GC-50、保持粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、厚さ 0.19 mm）を設置した。その下に、蓋を設置しクランプで固定した。この蓋には中央部に水に浸したキムワイプがつめてあり、粉体層をリザーバーに浸したときに液が粉体層内に浸透できるようになっている。このようにして設置した装置を、イオン交換水を満たしたリザーバータンクの中に浸した。イオン交換水が粉体層に浸透したことによる粉体層内部の空気の圧力上昇を圧力センサー（センシズ製、小型高精度圧力センサ HXV-500KP-02-V）でモニターした。また、接触角算出に必要な粉体の比表面積は改良した空気透過法で求めた。比表面積算出方法及び接触角算出方法については文献¹⁾に詳細を記した。

<Tapping>



<Compression under shearing>

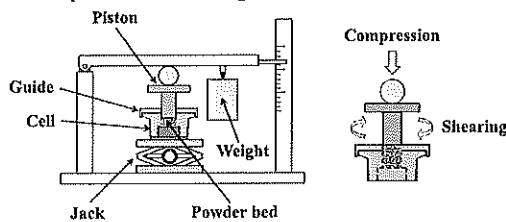


Fig.1 試料充填方法

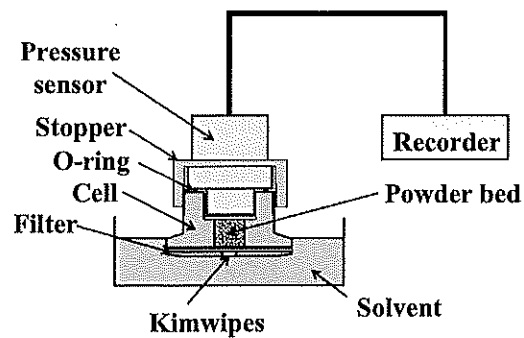


Fig.2 浸透圧力法装置概要

3.実験結果

Fig.3¹⁾に粉体層への液含浸に伴う圧力変化測定結果の一例(試料:アルミナ、充填方法:タッピング充填、 $n=100$)を、Fig.4¹⁾にFig.3、の結果から求めた接触角の値を示す。いずれのサンプルにおいても、液の含浸に伴い圧力は上昇し、短いものでは150s程度で、長いものでも1000s程度で圧力がほぼ一定となった。Fig.4において、時間とともに接触角が変化しているのは、液面上昇速度が変化しているためで、時間の経過とともに液面上昇速度は低下していくため接触角(前進接触角に相当する)が低下している。最終的には上昇した粉体層内の圧力によって液面の移動が停止し、接触角は最低値を取る(この値が接触角である)。このように密閉粉体層への液含浸に伴う圧力変化を測定することで、前進接触角及び接触角を求めることができる。Figs.3,4の結果を液面上昇速度と前進接触角の関係としてまとめるとFig.5¹⁾のようになり、1回の試験で前進接触角と接触角を求めることができる。

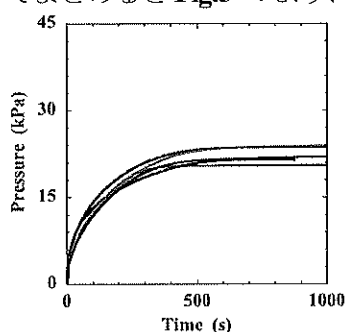


Fig.3 圧力の測定結果

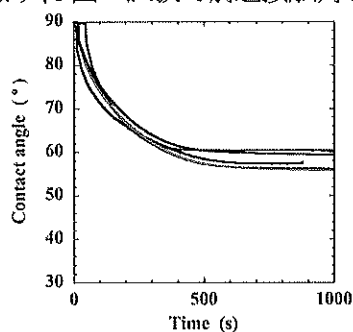


Fig.4 接触角算出結果

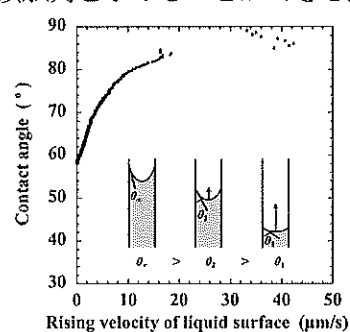


Fig.5 液面上昇速度と接触角

Table 1¹⁾にアルミナの、Table 2¹⁾に炭酸カルシウムの接触角の平均値、標準偏差、変動係数を示す。アルミナも炭酸カルシウムも、タッピング充填よりも剪断・圧密充填の場合の方が接触角の平均値は大きく、かつ、変動係数が小さくなる傾向がある。Tables 1,2には試験時の粉体層の充填率も合わせて示したが、アルミナ、炭酸カルシウムともに、タッピング充填よりも剪断・圧密充填の方が充填率が高く、また、変動係数も小さくなっており、より緻密で均質な充填層が形成できていることがわかる。そのため、再現性良く接触角が求められたと考えられる。

		contact angle (°)			packing fraction (-)		
		average	SD	CV (%)	average	SD	CV (%)
tapping	$n = 100$	57.9	1.9	3.4	0.462	0.0076	1.6
	$n = 300$	59.6	2.4	4.0	0.494	0.0080	1.6
compression under shearing	0.2 MPa	68.3	1.6	2.4	0.618	0.0032	0.5
	0.4 MPa	69.5	1.4	2.0	0.634	0.0044	0.7

Table1 Al₂O₃の測定結果一覧

		contact angle (°)			packing fraction (-)		
		average	SD	CV (%)	average	SD	CV (%)
tapping	$n = 100$	40.2	4.0	10	0.256	0.0078	3.0
	$n = 300$	47.7	0.8	1.7	0.284	0.0077	2.7
compression under shearing	0.2 MPa	57.4	2.0	3.4	0.467	0.0049	1.1
	0.4 MPa	60.9	1.1	1.8	0.507	0.0099	1.9

Table2 CaCO₃の測定結果一覧

4.まとめ

粉体層への液浸透に伴う圧力上昇を測定・解析することで、前進接触角及び接触角を算出する装置・方法を確立した。我々が開発した装置では、使用する粉体量を 1.0 cm^3 程度に抑えることができ、平衡値に達するまでの時間も長いものでも 1500 s 程度におさめることができた。粉体層の作製方法として、従来のタッピング充填と新たに提案した剪断・圧密充填を比較した結果、剪断・圧密充填で粉体層を作製した方が再現性良く接触角を算出できることが示された。接触角の算出にあたっては、粉体層の空気透過試験により比表面積を実測することで、精度良く接触角を算出できることを明らかにした。

5.謝辞

本研究に助成頂いた粉体工学情報センターに感謝の意を表します。

6.参考文献

1) 森 隆昌、大野 奎太、鈴木 拓海、佐藤根 大士、椿 淳一郎、密閉粉体層への液浸透に伴う圧力上昇を利用した粉体の濡れ性評価技術の開発—粉体層充填方法並びに比表面積算出方法の影響—、粉体粉末冶金協会誌、67, 1-12 (2020)

3. 研究発表

【査読付き論文】

- 1) 森 隆昌、大野 奎太、鈴木 拓海、佐藤根 大士、椿 淳一郎、密閉粉体層への液浸透に伴う圧力上昇を利用した粉体の濡れ性評価技術の開発—粉体層充填方法並びに比表面積算出方法の影響—、粉体粉末冶金協会誌、67, 1-12 (2020)
- 2) Materials Transactions に投稿準備中

【学会発表】

- 1) 鈴木 拓海、森 隆昌、椿 淳一郎、試料粉体の比表面積測定方法が浸透速度法による濡れ性評価に及ぼす影響、粉体工学会 2019 年度秋期研究発表会、2019 年 10 月 15 日、インテックス大阪