

粉体の浸潤性の動的測定について

和田正美* 宮本信雄*

On the Dynamical Measurement of the Wettability of Pulverized Materials.
By Masayoshi WADA and Nobuo MIYAMOTO.

Peek and McLean's differential equation for the dynamical measurement of the wettability of pulverized materials, which has been used elsewhere, is modified slightly by rewriting the apparent mean pore-diameter of the porous media with their specific internal surface and porosity and by correcting the pressure gradient term of the equation of motion describing the rising of a liquid by capillary action.

The validity of the corrected term in the above equation has been experimentally verified. Thus, it may be possible to calculate the value of wetting tension, $\gamma \cos \theta$, from the measurement of the penetrating speed by the modified equation without unwarranted assumptions hitherto introduced. That is to say, the calculation of the value of δ from the measurement with the liquid of known wetting tension against the solid.

(Received June 10, 1959)

1. 緒 言

粉体の浸潤性の動的測定方法としては、従来 Peek と McLean¹⁾ 及び Washburn²⁾ 等によつて導入され方法が一般に広く用いられており、又よく浸潤現象を説明している様に考えられ、現在でも適用されている。然し、最近粉体工学、採油学、土壤科学等の方面で、多孔体層を流れる流体の運動について可成り進んだ研究がなされているにも拘らず、浸潤性の問題に関して取り上げた例は、殆んど皆無に等しい。そこで著者等は、簡単な考察を行い、これまで Peek と McLean, Washburn 等によつて導入された式中の諸係数の意味を検討することにより、之に多少の修正を加え、従来の如き特別な仮定^{1),3)} をおくことなく、直接浸透速度の測定から浸潤張力 $\gamma \cos \theta$ を決定し得る方法を明らかにした。ここに γ は液体の表面張力、 θ は固体と液体の境界面の液相側で測つた接触角を示す。

以上の目的を達成するため本研究においては、第一に粉体層内の比表面積 S_0 の測定を行い、粉体層内に考えられる毛管群の見かけの平均直径 $\bar{\delta}$ を、空げき率 P と S_0 とで表すことを試み、第二に粉体中の液体の浸透速度の測定、使用された粉体と同一物質の接触角 θ を傾板法⁴⁾ により測定して、従来用いられて来た浸透速度式の係数に多少の修正を加えなければならないことを明らかにし、前述の仮定^{1),3)} が正しい結果を導くものでないことを証明した。而も著者等は毛管上昇力に多少の補正を加えることによつてこの係数に完全な意味をもたせることが出来た。

2. 浸透速度式に関する二、三の考察

浸透速度式として、Washburn, Peek と McLean 等によつて述べられた式は、一様な直径 δ の鉛直管中を液体が毛管作用で上昇する速度式から導入された式

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{\delta \gamma \cos \theta}{8 \eta Z} - \frac{\delta^2 \rho g}{32 \eta} \dots \dots \dots (1)$$

である。ここに $\bar{\delta}$, η , ρ , g , は各々、粉体層内の毛管の見かけの平均直径、用いた液体の粘性係数、同じく密度、及び重力による加速度である。 dZ/dt は上昇液体の浸透速度を表し、 Z はその変位を示す。

選鉱製錬研究所報告 第 304 号

* 東北大学選鉱製錬研究所

- 1) Peek, R.L. and D.A. McLean: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6 (1943), 85.
- 2) Washburn, E.W.: Phys. Rev. 17 (1921), Series II, No3.
- 3) 佐々木恒孝: 実験化学講座, 7 (界面化学), (1956), 84.
- 4) 和田正美: 日鉱, 59 (1943), 681.

(1) 式は既に明らかな如く, Hagen-Poiseuille の式から導入されたもので, 流体の定常流の場合について解いた式が毛管作用による液体の上昇流に適用し得るものとして採用され, それが粉体層内の毛管上昇に適用されたものである. (1) 式は実験結果より, dZ/dt と $1/Z$ の間の直線性を満すことによつて確められ, 同式に表される係数は液体と固体の性質を表す固有の常数と, 粉体層の幾何学的性質を表す常数の積として規定されるものであることを示している. 今簡単のために, (1) 式の第二項即ち重力による影響を無視すれば, 同式は

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{\bar{\delta} r \cos \theta}{8 \eta Z} \dots \dots \dots (2)$$

で表される. そこで (2) 式の係数が果して $\bar{\delta}$ と $r \cos \theta / 8 \eta$ の積で表されるものかを検討するために, 1. で述べた如く, $\bar{\delta}$ を S_0 と P によつて表してみる.

従来多孔体の見かけの直径は単純な毛管模型を考へることによつて透過率と空げき率の關係⁵⁾から導き得たが, 複雑な粉体層の幾何学的性質を規定するには模型が簡単過ぎるので, 著者等は更に一般的に多孔体の断面を非円形の細孔の集りと考え, かつ, 流体の通る路は歪曲した路を通るような模型を考へた. 今細孔の断面の周囲の長さの平均を \bar{l} で表すと, \bar{l} は $\bar{\delta}$ と次のように関係づけることが出来る.

$$\bar{l} = \bar{C}_1 \pi \bar{\delta} \dots \dots \dots (3)$$

ここに, C_1 は細孔の幾何学的形状によつて定る常数で, 断面が円形の場合は l で, “割れ目”の様な形の場合は D という値をとる常数で, \bar{C}_1 はその平均である.

一方, Sheidegger⁶⁾によれば, 流体の通る管内の圧力勾配に直角な単位断面積当りの細孔の数を n とすれば,

$$\frac{\bar{l} n}{\cos \psi} = S \dots \dots \dots (4)$$

である, ここに S は比面積を示す, 又同様にして空げき率 P_e は

$$P_e = \frac{C_2 n (\bar{l}^2)}{4 \pi \cos \psi} \dots \dots \dots (5)$$

で示される, ここに $1/\cos \psi$ は圧力勾配に沿つた単位距離についての流路の相対的距離を表し, $\overline{\cos^2 \psi} = 1/T^2$ の関係で表される T は捩曲率 (Tortuosity) と呼ばれている. 又, C_2 は C_1 と同様の意味を有する円形断面からの偏倚を表す別の常数である. (\bar{l}^2) と $(\bar{l})^2$ を交換すると⁶⁾, (3), (4), (5) 式より $\bar{\delta}$ は

$$\bar{\delta} = \frac{1}{C_1 \cdot C_2} \cdot \frac{P_e}{S} \dots \dots \dots (6)$$

で表される. ここに得られた S は Kozeny の式⁵⁾ の比表面積にほかならない. (6) 式は Everett⁷⁾によつて導かれた式

$$\langle r \rangle = \frac{1}{x} \left(\frac{2V_p}{A} \right) \dots \dots \dots (7)$$

に類似の式で, ここで $\langle r \rangle$, V_p , A は各々平均の細孔の半径, 全空げき量, 面積を表し, x は多孔体の幾何学的性質に関係する常数である. (7) 式を単位体積の多孔体に適用すれば, (6) 式と同様の式と考へることが出来る.

$\bar{\delta}$ を更に厳密に實際測定し得る量だけで表せば,

5) Sheidegger, A.E.: The physics of flow through porous media. (1957), 93.

6) Sheidegger, A.E.: J. Appl. Phys. 25 (1954), 994.

7) Everett, D.H.: The structure and properties of porous materials. (1958), 95.

$$\bar{\delta} = \frac{C_3}{C_1 \cdot C_2} \cdot \frac{P}{S_0} \dots \dots \dots (6')$$

が適当であると考えられる。ここに C_3 は常数である。 S_0 は Kozeny-Carman⁸⁾ の式で表される比表面積 S_0 で、 S と殆んど同じものと考えてよい、又 (6) の場合に P_e は、有効な空げき率と考えられるもので、実際に測定された空げき率とその意味を異にする。一方 (6') 式の P は、実測によつて得られた量である。かかる意味において常数 C_3 は明らかに 1 より小さい値をとるべきで、実際には (6) 式の代りに (6') 式を適用せねばならないことが分る。

次に

$$\bar{C}_1 C_2 = C_k \dots \dots \dots (8)$$

とおき、 C_k と x の値を (6), (7) 式によつて検討してみた。 Everett⁷⁾ によれば x の値は、実際考えられる状態から推しても、1 ~ 3 の間にあることが、種々の模型から計算することによつて確かめられている。今、(6), (7) 式より、 x と C_k を比較してみると、 C_k は $x/4$ に相当するものであることが分る。実際に (3), (5) 式で定義された如く、 $C_1 C_2$ は 1 よりも小さいから C_k は当然、1 より小さい値を示す筈である。このことは $x/4$ の値とよく一致している。

最後に、液体が粉体中に浸透して行くときに、当然液体と固体の界面に起る、履歴現象を考慮しなければならぬ、実際に浸透現象を微視的な立場から観察するときに、液体が滑らかに上昇しないことはよく知られていることである。然し、この履歴の影響がどの程度の値を示すものか推定することは困難である。それ故、従来毛管上昇力 p を単純に

$$p = \frac{4 r \cos \theta}{\delta} \dots \dots \dots (9)$$

と表していた。これは、界面張力 $r \cos \theta$ のみの影響だけを考えた場合の力 p_c にほかならない。そこで毛管上昇の際の履歴の影響によつて生ずる力を p_h とすれば、 p は

$$p = p_c - p_h \dots \dots \dots (10)$$

で示されなければならない。而も p_h は明らかに $r \cos \theta$ に比例し、細孔内の幾何学的な形状に関する量であることは容易に推察される。そこで今 p_h を

$$p_h = p_c \cdot f(\delta) = \frac{4 r \cos \theta}{\delta} \cdot f(\delta) \dots \dots \dots (11)$$

であると仮定すれば、圧力勾配は

$$-\frac{dp}{dZ} = \frac{p_c - p_h}{Z} = \frac{4 r \cos \theta}{\delta} (1 - f(\delta)) \frac{1}{Z} \dots \dots \dots (12)$$

と表すことが出来る。ここに $f(\delta)$ はある範囲の δ に対しては一様な連続函数で、範囲外の δ に対しては最早や (11) 式の関係は成立しない。それ故 δ の急激な変化に対しては p_h は階段的な変化をするだろう。このことは後節で述べる。又、界面張力 $r \cos \theta$ はすべての細孔内で一定であると考え。ここで Hagen-Poiseuille の原式、

$$\frac{dZ}{dt} = - \frac{\delta^2}{32\eta} \frac{dp}{dZ} \dots \dots \dots (13)$$

に (12) 式を代入すれば、原式は次の如く書き換えられる。

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{\delta r \cos \theta}{8\eta} (1 - f(\delta)) \frac{1}{Z} \dots \dots \dots (14)$$

ここで δ 及び $f(\delta)$ は、 Z に関係しない変量と考えることが出来るので、(14) 式の平均をとれば、

8) Carman, P.C.: J. Soc. Chem. Ind. 57 (1938), 225 ; 58 (1939), 1.

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{\delta \gamma \cos \theta}{8 \eta} \left(1 - \frac{\overline{\delta f(\delta)}}{\delta}\right) \cdot \frac{1}{Z} \dots\dots\dots (15)$$

となり, $\overline{\delta f(\delta)} / \delta$ は明らかに 1 よりも小さい値である. 今簡単のために, 細孔の幾何学的性質に関する常数を考え,

$$\epsilon = 1 - \overline{\delta f(\delta)} / \delta \dots\dots\dots (16)$$

とにおいて, ϵ が実際どの程度の値を示すか実験的に確かめてみる. 結局, 浸透速度式として, (6'), (8), (15), (16) より

$$\left. \begin{aligned} \frac{dZ}{dt} &= \frac{C_3 \cdot \epsilon}{C_k} \frac{P}{S_0} \frac{\gamma \cos \theta}{8 \eta} \cdot \frac{1}{Z} \\ C_3, C_k &< 1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (17)$$

という式を得ることが出来る. (17)式は, 粉体層中を液体が上昇するとき, その上部において互いに混合しない二流体の流れを微視的な観点に立つて捉え, 巨視的な運動に適用したものであると考えることが出来る. 而も, 前述の McLean と Peek 等の仮定は明らかに単純な仮定であることは (17)式の係数から判断することが出来る. 即ち, 粉末の充填の状態によつては例へ同じ粉末を使用しても, p/S_0 の値は当然異つて来る筈である. これが何時も同じ値を示すものと仮定するのは危険である.

3. 試料とその調製

粉末試料としては南米ブラジル産水晶を破碎整粒したものを, 又傾板法による接触角測定のための試料は同じ水晶を結晶の C 軸に直角と平行の両方向に切断研磨したものをを用いた.

1) 粉末試料の調製

始め塊状試料を小型ジョウクラシヤで 14~32mesh の大きさに砕き, これを王水で処理し, よく乾燥してから, Tyler の標準篩を用いて 65~100mesh の粒度のものを採取した.

2) 接触角測定用試料

水晶片を厚さ 5 mm, 巾 2.5 cm, 長さ 6 cm の大きさに切断研磨し, 酸化クロムで研磨仕上げした試料を, 研磨後石ケン水でよく洗い, それを温湯でよく洗滌した上, 塩酸で処理し, 再び蒸溜水でよく洗滌し, 乾燥した.

3) 供 試 液

今回は再蒸溜水だけを用いた.

4. 実験方法及び実験装置

1) 実 験 方 法

先づ著者等は (2) 式の関係が充分満足されるような z の範囲内で測定を行うには, 水-石英系のような比較的濡れ易い界面で液体が上昇する初期の極めて短い時間の上昇速度を記録する必要があることを認めたので, $z-t$ の函数関係を電気容量と時間の関係に変換して測定を容易且正確ならしめることとした. 即ち電気容量の変換には差動型電気水分計⁹⁾の原理を適用した. この水分計によつて電気容量は直ちに電流に変換記録することが可能である.

今この記録の変化を y mm で表すと Z を次の如く変換出来る.

$$y = AZ + y_0 \dots\dots\dots (18)$$

ここに A は変換係数で測定系の感度を示す. y_0 は電気容量計の電極末端の補正項である. 次に (17)式を積分し, これに (18)式を代入すれば,

9) 一条文二郎, 新井智一, 野中金造: 電気学会誌, 76 (1956), 99.

$$\left. \begin{aligned} t &= \alpha(y - y_0)^2 \\ \alpha &= \frac{4C\gamma S_0}{Pr\cos\theta}, \quad C = \frac{C_k}{\epsilon C_3} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (19)$$

となる。 $r\cos\theta$, S_0 , P , α を測定すれば、 C は容易に計算出来る。

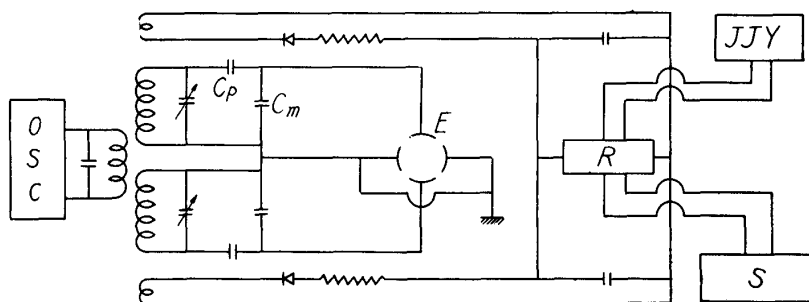
2) 実験装置

α) 比表面積の測定：比表面積 S_0 の測定は、水渡、荒川及び高橋¹⁰⁾ によつて考案された空気透過法による装置を多少変更して測定した。

β) 接触角の測定：傾板法による接触角の測定には著者等の1人によつて行われた方法⁴⁾ を用いた。

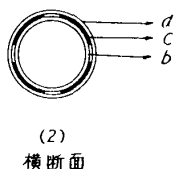
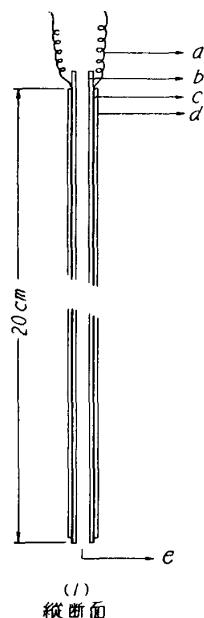
γ) 浸透速度測定：4-1) で述べた如く、電気水分計⁹⁾ を利用して測定を行つた、測定系の概略は第1図の通りである。

電極構造は第2図に示した通りであるが、絶縁には特に留意し、凡そ $20M\Omega$ 程度におさえた。電極間容量は空気の場合、約10数PFで第1図の C_p と C_m の比は(18)式の直線関係が充分満足出来る様に大きくとつた。実験結果は第3図に示す如くである。この装置は

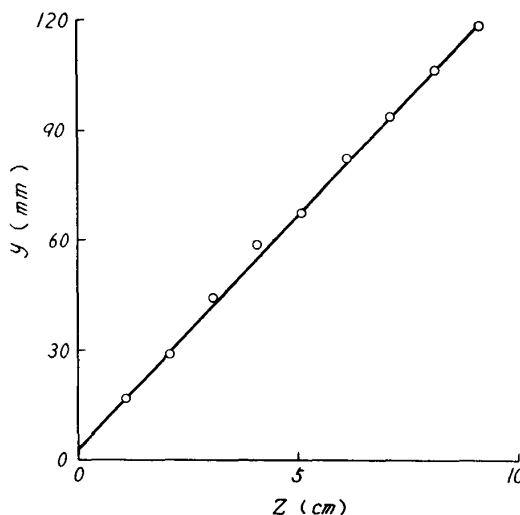


第1図 測定系の概略

E : 電 極
R : 記 録 計
S : 感 度 系



第2図 電極構造
a: 電極リード線(銅線)
b: 試料装入管(ガラス)
c: 電極(銀めつき)
d: 電極保護管(ガラス)
e: 液体上昇口



第3図 z と y が直線性を示す実験関係

C_p/C_m の値を変えることにより、適当に感度を調節出来るので、水以外の電媒常数の小さな液体にも使用出来ると考えられる。又、測定系の感度 A は何時も一定に保つことは不可能なので、その

10)水渡英二, 荒川正文, 高橋 允: 工化, 59 (1956), 307.

都度較正した。即ち、保護ガラス管面に約 1 cm 置きに目盛を刻み、液体の上昇と共に各目盛に達した時その都度記録計に信号を送り記録し、又目盛は前以て読取顕微鏡で正確に測定しておき、感度 A を求めた。時間は JJY¹¹⁾ の信号を受信し、記録計に直接記録出来るようにした。記録計としては電磁オシログラフを使用した、一方、検出機の発振周波数は 2 Mc とし、水晶発振子を用いて発振周波数の変動をおさえると共に、電原には直流定電圧電源を用いて万全を期した。

5. 実験結果及び考察

1) 空気透過法によつて得られた S_0, k_a, P の値は第 1 表に示す通りである。

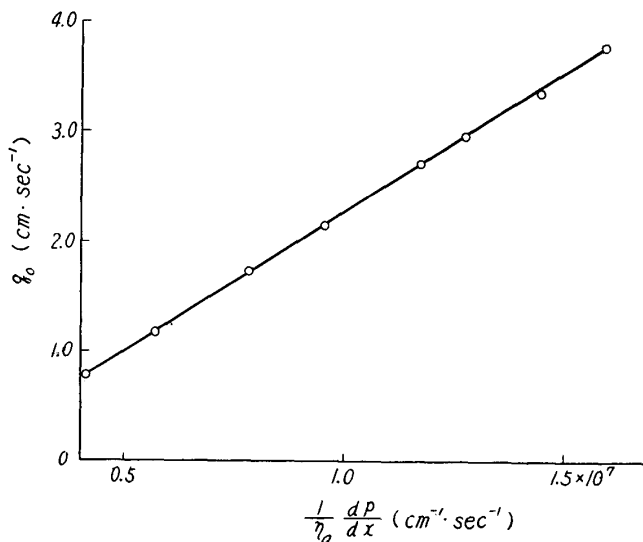
第 1 表 石英粉末試料についての浸潤性の測定値及び計算値

試料番号	Q-2-3	Q-2-4	Q-2-5	Q-2-6	Q-2-7	Q-2-8	Q-2-9	Q-2-10	Q-2-16	Q-2-18
$k_a \times 10^7 (\text{cm}^2)$	2.55	2.66	2.50	2.59	2.59	2.41	2.63	2.45	2.66	2.58
$S_0 \times 10^{-2} (\text{cm}^{-1})$	4.24	4.81	4.18	4.63	4.10	4.51	4.09	4.88	4.22	4.22
P	0.424	0.452	0.419	0.442	0.419	0.430	0.420	0.447	0.427	0.424
A (mm/cm)	6.76	5.69	7.05	5.42	6.38	5.85	6.82	6.54	8.85	7.41
$\alpha \times 10^2$	2.41	2.84	2.22	2.95	2.61	2.87	2.25	2.62	1.59	2.22
C	1.96	1.52	1.96	1.47	1.92	1.64	1.92	1.82	2.22	2.17

透過率 k_a は次の式に従つて計算した。

$$k_a = \frac{q_0 \eta_a}{\frac{dp}{dx}}, \quad q_0 = \frac{V_0}{\pi r_0^2 t_0}, \quad \frac{dp}{dx} = \frac{\rho g H}{H_0} \dots \dots \dots (20)$$

ここに $r_0, \eta_a, t_0, \rho, g, H_0, H$ はそれぞれ、電極ガラス管の半径、空気の粘性係数、 V_0 cc の空気量が通過する時間、水の密度、重力の加速度、粉末層の厚さ、水位差¹⁰⁾ を示す。(20) 式を適用するに種々の $\frac{dp}{dx}$ に対する q_0 の値を求めた結果、殆んどその全域で満足されたので測定誤差の僅少なる範囲内に H を固定して、各々の場合について測定を行い、 k_a を計算した。 $\frac{dp}{dx}$ と q_0 の関係は第 4 図に示す通りである。



第 4 図 q_0 と $\frac{1}{\eta_a} \frac{dp}{dx}$ の関係

2) 傾板法による接触角の値は上記測定と合致させるため特に乾燥表面の前進接触角の値を求めた。測定条件の下での、 θ の平均値は 9.9°、その時の水温は 15°C である。

3) 常数 A, α の測定結果について最小自乗法によつて計算した値は第 1 表に示す通りである。又第 5 図は (19) 式がよく適用されることを示す。第 6 図は記録紙の 1 例である。第 6 図から分る様に毛管履歴現象と考えられる部分が曲線上に明らかに検知される。矢印はこの現象が生じたと考えられる部分を示す。これを見ると、液体の上昇初期にこの現象が多く現れることが分る。この事実は 2 で

述べた函数 $f(\delta)$ の性質をよく表している様に考えられる。

次に 5 の 2) の θ の値を利用して C の値を求め第 1 表の結果を得た。その平均値は 1.86 で、標

11) 標準周波数秒報時 (電波研究所, 東京小金井局)。

準偏差は 0.24 であつた。

以上の結果より、次の場合が考えられる。

- (1) C_k は 1 に近い値を示し、 ϵ も殆んど 1 で C_3 が 0.5 に近い値を示す場合
- (2) (1) の場合、 ϵ と C_3 が同じ程度の大きさで、凡そ 0.75 程度の値を示す場合

(1), (2) の両者を考えた場合に、(1) の $C_3=0.5$ は有効な空げき率が、測定された空げき率の半分程度という場合で、これは凡そ、不可能に近い。(2) はかゝる意味で確かに最も考えられる場合で、結局、履歴による影響をある程度認めなければならないことを示している、然しながら、種々の物質に対して同様の測定を行つてみなければ、その影響が、どの程度に表れるものであるかは、明らかにすることは難しい。それは C_k, C_3 なる常数が粉体の幾何学的性質に依存する量であるため、粒度 65~100mesh 程度に整粒した粉末試料を使用した場合にさえも、 C の値が常に一定の値をとるかどうかが疑問であるからである。

常数 C の決定は結局、 $r \cos \theta$ を求めることと同じで、 C の誤差は $r \cos \theta$ の誤差に相当する訳である。然し著者等がこれまで述べて来たことから、 $r \cos \theta$ の値を直接測定によつて求め得ることが可能になつたと云えよう。

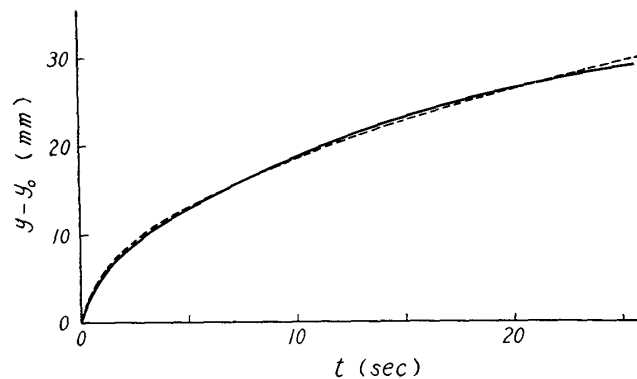
最近粉体工学の発展と共に比表面積を空気透過法で測定する方法が、種々研究されているが、未だ決定的なものでないという批判^{12), 13)}もある。それはこれらの研究が、結局のところ、特殊な模型を考えることによつて議論を進めなければならないからである。そのためにも今後粉体層内の幾何学的性質に余り依存しない様な常数を定義することによつて、この欠点を補わなければならない。

6. 総 括

(1) 浸透速度式に用いられる係数として、毛管内を液体が浸透する際の履歴現象の影響に関係ある常数 ϵ を導入することによつて、浸透速度式の意味が一層明瞭となり、 $r \cos \theta$ を動的方法によつて直接測定し得ることを明らかにした。しかし、 ϵ の値に関しては未だ多少の問題が残されて居り、今後研究を要するものと思われる。

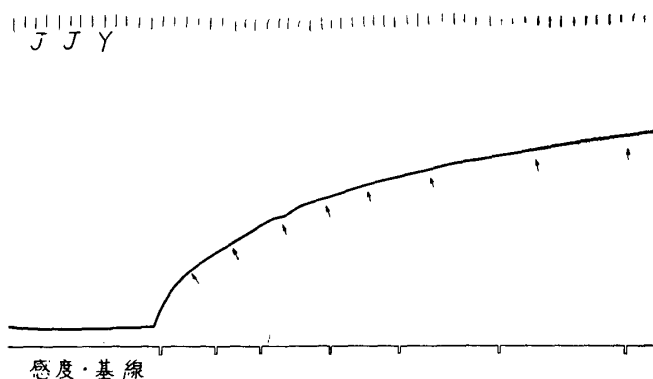
(2) 浸透速度式中の常数 C に関しては、考察通りの結果を得ることが出来た。 C は凡そ、1.5 前後の値を示すであろうことが予想される。

本研究に対し、東北大学理学部地球物理学教室加藤愛雄教授並びに高木章雄助手には一方ならぬ御援助を賜り、選鉱製錬研究所真島宏助教授、加藤清一講師、並びに小関精春助手には多大の助力を賜りました事を記して深謝の意を表します。



第5図 理論曲線と実験曲線の対比

— 実験曲線, ... $(y - y_0) = \sqrt{\frac{t}{a}}$



第6図 記録紙の 1 例

12) Childs, E.C. and N. Collis-George: Proc. Roy. Soc. A 201 (1950), 392.

13) Wiggs, P. K.G.: The structure and properties of porous materials. (1958), 183.