粒子の充填 (第2報)

——単一径球状粒子混合物の充填密度に及ぼす余剰空隙の影響——

林 銓振・中川師夫

(株)日立製作所日立研究所, 319-12 茨城県日立市大みか町 7-1-1

Packing of Particles (Part 2)

——Effect of Extra Pore Volume on Packing Density of Mixtures of Monosized Spheres——

David C. C. LAM and Mitsuo NAKAGAWA

Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 7-1-1, Omika-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 319-12

[Received March 24, 1993; Accepted July 13, 1993]

Packing of monosized fine spheres in the presence of monosized coarse spheres is examined both experimentally and analytically. By modeling the extra pore volume generated from the interaction of fine and coarse particles as a linear function of the size of the fine particles and the surface area of the coarse particles, good agreements between model and experimental data from the present study and those from literature were found. Good agreement was also obtained when the model was applied and compared with trimodal packing data. From these agreements, it can be concluded that the development of coarse/coarse particle contacts does not dramatically change the amount of extra pore volume. As a consequence, extra pore volume in dense packing of mixtures of narrowly distributed particles can be treated as dependent on the surface area of the desrupting media and the size of the particle.

Key-words : Packing, Model, Monosized, Spheres, Bimodal, Trimodal

1. 緒 言

充填に関する研究は、従来のセラミックスでは強い要望がなかったため、あまり興味が持たれなかった。しかし、ファインセラミックスの出現によりセラミックス混合体の高密度充填化ばかりでなく、成形体を均一にするために充填過程に対する興味が持たれるようになってきた^{1),2)}。それにもかかわらず、文献に見られる充填関係の多くは良く理解されておらず、制御も難しい複数の定数を含む経験的關係が用いられている^{3)~8)}。その理由は、均質性、粒形、粒度分布、成形圧力などが敏感に影響するためである。実験においてそれらの因子が制御されなければ、種々のデータ間の系統的比較は難しい。したがって、物理的モデルを構築するための精力的努力がなければ経験的關係以上のものを導きだすことはできないであろう。これまでに、簡単な系に対する粒径の影響のような基本的なものについては多くの報告があるが、まだ十分に解明されてはいない現状にある^{1),2)}。

本研究においては、細粒と粗粒の粒径比 Z が約0.1以上

の場合の単一径球状粒子の2成分混合物の充填に絞って検討した。一般に、2成分系において細粒は形状が非常に不規則な粗い空隙に充填される。不規則な空隙の複雑さを避けて粒子の充填挙動をより良く理解するために前報では、シリンダの中に閉じ込められた空間に粒子を充填する簡単な実験を行い、粗粒が存在する場合に余剰空隙を求める関係式を導いた⁹⁾。この関係を本研究では、2成分充填に適用し、本研究により得られた実験的充填データ及び文献値について比較する。更に、その関係を3成分充填にも適用し、実験値との比較を行う。

2. 背 景

粒子は多くの分野で取り扱われているため、粒子の充填に関し、1920年代から60年以上にわたって研究されている。Furnas は、2成分系充填において細粒と粗粒の粒径差が非常に大きい場合について、モデルを提供しておりこれが基本となっている¹⁰⁾。すなわち、非常に大きく緻密な粗粒を細粒の中に加え、全かさ体積が増えないように細粒と発生した空隙を置き換えている。このとき混合物の充填密度 ρ_c (100%詰った場合は1) は次式で与えられる。

$$\rho_c = \frac{\rho_m}{1-f(1-\rho_m)} \quad (f \leq f_0 = 0.73) \quad (1a)$$

ここに ρ_m は細粒の充填密度であり、全体の体積の釣合いから粗粒の体積分率 f は、粗粒の充填密度 ρ_i (粗粒の体積/全粒子体積) と ρ_m によって次式で表せる。

$$f = \frac{\rho_i}{\rho_i + (1-\rho_i)\rho_m} \quad (1b)$$

Furnas の式では、細粒が粗粒より数けた小さい寸法のもの ($Z \approx 0$) を取り扱っているため ρ_i と ρ_m とともにそれぞれの成分の充填密度に等しくなる。単一径の球状粒子に対してランダム充填では ρ_i, ρ_m とともに充填密度の上限は等しく $\rho_0 = 0.637^{11)~14)}$ である。Furnas の結果を図1に示す。

(1a)式は図1の左側の領域を表しており、細粒を粗粒で置き換えても成り立つ。言い換えれば、100%粗粒の中に細粒を少しずつ加えていき粗粒間の空隙を埋めると充填密度は次式で示される如く上昇する。

Fig. 1. Furnas' relations for bimodal packing systems with fine/coarse size ratio $Z=0$.

$$\rho_c = \frac{\rho_i}{f} \quad (f > f_0) \quad (1c)$$

(1a)式及び(1b)式の ρ_i と ρ_m に ρ_0 を代入すると、 f が $f_0=0.73$ で ρ_c は最大値 $\rho_c=0.86$ となり、図1の実線が得られる。 $f \leq f_0$ の範囲では、一般に、 f が増せば ρ_c が増すのに対して $f > f_0$ になると粗粒間に細粒が入り込まないところが生ずるので ρ_c は低下する。本研究では $f \leq f_0$ の範囲の混合物についてのみ考える。

3. 実際の充填

実際に工業的に取り扱う系においては、細粒と粗粒の粒径比 Z はFurnasのモデルのように0に限りなく近いものではなく、0.1以上の場合が多い。そのような系では、細粒と粗粒間の相互作用により余剰空隙が生ずるので理想的な充填に比較して混合物の充填密度 ρ_c はかなり小さくなる。余剰空隙は前報のシリンダに粒子充填を行った場合にも見られ、余剰空隙体積 v_e はシリンダの表面積 S と粒子半径 r に直線的依存性を示し、次式で表されることが分かった⁹⁾。

$$v_e = \beta r S \quad (2)$$

ここに、 β は充填特性パラメータで分離媒体の形状に依存する。単一径の細粒と粗粒の2成分混合において余剰空隙は細粒と粗粒の表面での相互作用により生ずる。したがって、シリンダへの粒子充填において S はシリンダの表面積であったが、2成分混合において S は粗粒の表面積となる。

余剰空隙がない場合には、粗粒を含まない細粒の充填密度 ρ_{m0} は細粒の正味体積 v_m と充填空隙体積 v_{np} によって次式の如く表せる。

$$\rho_{m0} = \frac{v_m}{v_m + v_{np}} \quad (3a)$$

更に、 v_e を加えて ρ_m は次式で表せる。

$$\rho_m = \frac{v_m}{v_m + v_{np} + v_e} \quad (3b)$$

当然 ρ_m は ρ_{m0} より小さくなる。(3a)式と(3b)式をまとめて次式を得る。

$$\rho_m = \frac{\rho_{m0}}{1 + \frac{v_e}{v_m} \rho_{m0}} \quad (4)$$

すなわち、 ρ_m は ρ_{m0} と v_e による項で表せる。余剰空隙は粗粒の表面積に依存し、粗粒の表面積 S 、体積 V と半径 R の間には簡単な幾何学的関係から次式が得られる。

$$\frac{S}{V} = \frac{\alpha}{R} \quad (5)$$

ここに、 α は形状係数で球状粒子では3となる。また、粒子体積の釣り合いから細粒に対する粗粒の体積分率は次式で表せる。

$$\frac{V}{v_m} = \frac{f}{1-f} \quad (6)$$

(5)式と(6)式をまとめ、更にそれを(2)式に代入して次式を得る。

$$\frac{v_e}{v_m} = \alpha \beta Z \frac{f}{1-f} \quad (7)$$

ここに、

$$Z = \frac{r}{R} \quad (8)$$

また、(7)式を(4)式に代入して次式が得られる。

$$\rho_m = \frac{\rho_{m0}}{1 + \alpha \beta Z \frac{f}{1-f} \rho_{m0}} \quad (9)$$

更に、(9)式を(1a)式に代入して次式を得る。

$$\rho_c = \frac{\rho_{m0}}{1 - f[1 - \rho_{m0}(1 + \alpha \beta Z)]} \quad (10)$$

すなわち、混合物の充填密度 ρ_c は $f < f_0$ の場合には粒子の粒径比と粗粒の体積分率及び細粒の充填密度に依存する。

更に、(2)式は2成分充填ばかりでなく3成分充填にも適用できるものと考えられる。すなわち、細粒と粗粒の中間の寸法を有する粒子を更に加えて、介在物(中間粒と粗粒)の表面積と体積を変えることができる。介在物の表面積はそれぞれの大きさの粒子数(N_m と N_c)に単位表面積(S_{mu} と S_{cu})を掛けたものであるので次式が成り立つ。

$$S = N_m S_{mu} + N_c S_{cu} \quad (11)$$

一方、それぞれの大きさの粒子の数は混合物の中の粒子群の体積(V_m と V_c)及び粒子の単位体積(V_{mu} と V_{cu})に依存し、それぞれ次のごとく書ける。

$$N_m = \frac{V_m}{V_{mu}} \quad (12a)$$

$$N_c = \frac{V_c}{V_{cu}} \quad (12b)$$

介在物に占める粗粒の体積分率を f_c と定義すれば、

$$f_c = \frac{V_c}{V} \quad (13a)$$

ここに、

$$V = V_c + V_m \quad (13b)$$

(11),(12),(13)式を(5)式に代入し、簡単化すると次のようになる。

$$\frac{S}{V} = \frac{\alpha_{tri}}{R_m} \quad (14a)$$

ここに、

$$\alpha_{tri} = 3[1 - f_c(1 - Z_{mc})] \quad (14b)$$

また, R_m, R_c をそれぞれ中間粒, 粗粒の半径, そして Z_{mc} を中間粒と粗粒の粒径比 R_m/R_c と定義すれば, 新しい α を導入して2成分系充填は次のごとく3成分系充填を表わす式に書き換えられる.

$$\rho_c = \frac{\rho_f}{1 - f_{mc}[1 - \rho_f(1 + \alpha_{tri}\beta Z_{fm})]} \quad (15)$$

ここに, ρ_f は細粒の充填密度, f_{mc} は全混合物に対する中間粒と粗粒を合わせたものの体積分率, Z_{fm} は細粒と中間粒の粒径比 r/R_m である.

4. 実験方法

4.1 2成分混合物の充填

(2)式をもとに発展させた充填モデルとこの系での充填密度を $Z > 0.1, f < f_0$ の範囲で比較してみる必要がある. 充填実験には, 表1に示すごとく, Z の異なるビーズ (粒子密度: 2.475 g/cm³) の2成分混合物を用い, 粗粒の体積分率を変えて調べた.

実験には容積が1000 ml, 直径が65 mm, 高さが395 mm のメスシリンダを用いた. メスシリンダの容積よりわずかに多い量のビーズの重量を測定し, 5000 ml のフラスコの中でかき混ぜた. この混合物をフラスコから直接メスシリンダに入ると偏析を生じることがあるので, 均質にするために100~200 ml のバッチに分けてメスシリンダに充填した. それぞれのバッチのものをメスシリンダに入れ, 混合物をかくはん棒でかき混ぜ均質にしたのち, 更にビーズの棚吊りをなくし, 充填を良くするためにメスシリンダに振動を与えた. また, すべての充填実験は3回繰り返し行った.

4.2 3成分混合物の充填

2成分充填のほかに, 3成分元充填モデルについても比較するために3成分充填実験を行った. 実験には平均粒径が0.115 mm, 0.85 mm 及び6.15 mm, すなわち, 粒径比が1:7:53の単一径のビーズを用いた. また, 中間粒と粗粒ビーズの体積比はすべての実験で2:3とした. 一方, 全混合物に対する粗粒の体積分率は細粒との兼ね合いで全混合物の0~70%の間で種々選んだ. また, 実験は2成分充填と全く同じ方法で行った.

5. 実験結果及び考察

5.1 2成分混合物の充填

表1のように Z を6段階に分類したビーズを用い, 種々の細粒に対する粗粒の体積分率を変えて混合物の充填密度を測定した結果を図2に示す. ただし, 実験は3回い最も大きい充填密度のものをプロットした. モデルと

Fig. 2. Comparison of equation 9 with experimental data. Regression analysis gives $\beta=0.25$ with a correlation factor $R>0.98$ which indicates that the data is well described by the model.

実験結果を比較するために β は(9)式より, ρ_{m0}/ρ_m が細粒の寸法と粗粒の表面積の両者に依存していることを示す $\alpha Z \rho_{m0} f / (1-f)$ についてプロットして得られる.

シリンダへの粒子充填について調べた前報で⁹⁾, 粒子の充填密度を低下させる余剰空隙は, シリンダの表面積とシリンダの中に充填された粒子の径に直線的に依存しているとして説明できた. したがって, 2成分系充填において余剰空隙は細粒の粒径と粗粒の表面積に依存するものと概念的に考えることができる. また, 粗粒の表面積は粒径比を Z として示した粗粒の粒径と粗粒の割合 f と粗粒の形状 α によって決まる. これらの因子を含んだパラメータに対して充填密度の測定値をプロットすると, 図2よりほとんどの値が $\beta=0.25$ の一つの線に乗っていることが分かる. すなわち, 細粒と粗粒の相互作用によって生じる余剰空隙が(2)式で表せることを示すものである. ただし, モデルからのずれが曲線の先端で見られた.

モデルと本実験により得られた結果及び文献値¹⁵⁾とを比較するために図3(a)及び図3(b)にそれぞれのデータをプロットした. すなわち, 図3(a)からモデル線図と本実験により得られたデータを直接比較すると, f 及び Z が大きくなるにつれモデル線図からずれることが分かる. しかしながら, Yerasunis ら¹⁵⁾のデータをプロットした図3(b)についてモデルとの比較をすると, f 及び Z が大きなところでわずかなずれが出ているがモデルと良く一致していることが分かる. したがって, 図3(a)に見られるずれは本質的なものではなく, ずれの主原因は不均質混合等による実験上の問題と思われる¹⁶⁾. Z と f がともに大きいときは, 粗粒による空隙に比較して細粒が少なく, すべての空隙を細粒で埋めることが難しくなるため混合物の不均質性を増す結果となる. したがって, 細粒で充填されなかった粗粒による空隙は余剰空隙となり, 充填密度を低下させている. 均質に混合がなされていればモデルからのずれは避けられたと思われる.

5.2 3成分混合物の充填と粒子間接触の影響

3成分混合物について充填密度を測定した結果と(15)式に示した修正3成分モデル式を比較するためデータを図

Table 1. Glass beads (mm).

d_{min}	6.3	2.5	1.5	0.99	0.71	0.5
d_{max}	7.8	3.5	2.5	1.40	0.99	0.71
d_{avg}	7.05	3	2	1.19	0.85	0.61
Z	1	0.43	0.28	0.17	0.12	0.085

Fig. 3. (a) Direct comparison between experimental ρ_c and model for the data in this study. (b) Direct comparison between experimental ρ_c and model for all data from Yerasunis.

Fig. 4. Comparison between trimodal packing model and experimental data.

4にプロットした。更に、 $\beta=0.25$ としてモデル線図を描くと良く一致した。

この一致は物理的には、細粒充填における余剰空隙は細粒の大きさと粗粒の表面積に比例することを示唆し、シリンダへの粒子充填ばかりでなく、2成分系及び3成分系充填においても成り立つものである。

従来、余剰空隙は粗粒の表面積に比例するという暗黙の了解の中には、粗粒が独立しているときと粗粒同士が接触しているときに余剰空隙は変わらないという仮定があった。しかし、2成分系における充填構造の最近の詳細な解析から、粗粒間の接触が明らかに余剰空隙に影響し、混合物の充填密度を低下させることが示された¹⁷⁾。もし、単

純な粗粒同士の接触が余剰空隙を増加させているとすれば、 $f \geq 0.3$ の粗粒同士の接触が頻繁に起こるような混合物については提案したモデルからずれが起こり、その結果としてデータは図3に示したようには同一線上に乗らなくなるが、それは f の関数として変化するものと考えられる。2成分及び3成分混合物について本実験で得られたデータ及び文献値ともにモデルに良く一致しており、一つの $\beta=0.25$ の線で最小二乗法で求めた相関係数は0.98である。これは独立した粗粒と接触した粗粒により生じた余剰空隙が実験を行った粒径比と粗粒の体積分率の範囲ではほぼ同じであることを示唆している。また、Zokら¹⁷⁾は、連続性という点では限られているが、より複雑な解析を行い、 $Z < 0.1$ の範囲で2成分系の実験により細粒の充填効率が95%のものを得ている。そのような系で充填効率の変化は実験上の変化、粗粒と細粒の相互作用に関して作られたモデル化の仮定、粗粒と細粒の界面で仮定した充填効率などに非常に敏感である。

粗粒同士が接触している場合に、細粒との相互作用により生じた余剰空隙を独立した粗粒と細粒との相互作用により生じた余剰空隙に加えるという考え方が、余剰空隙の勘定として正当かどうか疑問である。合理的には、粗粒と粗粒の接触により生じた余剰空隙は、粗粒と細粒との相互作用により生じた余剰空隙の部分を置き換えることになるので余剰空隙の勘定から差し引くべきであろう。不適切な勘定が、二元充填において粗粒と粗粒の接触が余剰空隙を支配するというZokらの結論に大きな影響を及ぼしているものと思われる。

6. 結 言

余剰空隙が粗粒の表面積と細粒の粒径の両者に比例するという仮説に基づき2成分充填モデルを作った。広範囲な細粒と粗粒の粒径比 Z 及び体積分率 f の2成分混合物について、充填実験により得られたデータはモデルにより予測された一つの線上に乗ることが分かった。また、3成分系についても充填実験を行った結果、実験値とモデルは良く一致した。これより、モデルの仮説が正しいことを確認するとともに、文献値をあてはめることにより立証できた。粗粒が存在することにより生じた余剰空隙は粗粒の表面積と細粒の粒径の一次式で示された。余剰空隙に対する粗粒と粗粒の接触の影響は実験を行った範囲内では見られず、余剰空隙は分離媒体の表面積と粒子径に依存するものとして取り扱うことが可能である。

謝 辞 本研究を行うに当たり、ご指導ご討論を頂いた日立金属(株)磁性材料研究所・祖父江昌久氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) D. J. Cumberland and R. J. Crawford, "The Packing of Particles", Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands (1987).
- 2) R. M. German, "Particle Packing Characteristics", Metal Powder Industries Federation (1989).
- 3) D. P. Haughey and G. S. G. Beveridge, *Can. J. Chem. Eng.*,

- 47, 130-40 (1969).
- 4) A. E. R. Westman and H. R. Hugill, *J. Am. Ceram. Soc.*, **13**, 767-79 (1930).
 - 5) A. E. R. Westman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 127-29 (1936).
 - 6) A. B. Yu and N. Stendish, *Powder Tech.*, **52**, 233-41 (1987).
 - 7) H. D. Lewis and A. Goldman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 323-27 (1966).
 - 8) R. F. Fedors and R. F. Landel, *Powder Tech.*, **23**, 225-31 (1979).
 - 9) 林 銓振, 中川師夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1187-88 (1993).
 - 10) C. C. Furnas, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1052-58 (1931).
 - 11) W. S. Jodrey and E. M. Tory, *Powder Tech.*, **30**, 111-18 (1981).
 - 12) C. B. Bennett, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2727-34 (1972).
 - 13) J. L. Finney, "Advances in the Mechanics and Flow of Granular Materials, Vol. 1", Ed. by M. Shahipoor, Trans. Tech. Publ., Clausthal, FRG (1983) pp. 19-39.
 - 14) A. J. Matheson, *J. Phys. C. Sol. Stat. Phys.*, **7**, 2569-76 (1974).
 - 15) S. Yerasunis, S. W. Cornell and B. Winter, *Nature*, **207**, 835-37 (1965).
 - 16) G. L. Messing and G. Y. Onoda, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 1-5 (1978).
 - 17) F. Zok, F. F. Lange and J. P. Porter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1880-85 (1991).